

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

14 June 2001 (14.06.01)

International application No.:

PCT/JP00/08595

Applicant's or agent's file reference:

NEC00P317A

International filing date:

05 December 2000 (05.12.00)

Priority date:

08 December 1999 (08.12.99)

Applicant:

KIUCHI, Yukihiro et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
05 December 2000 (05.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

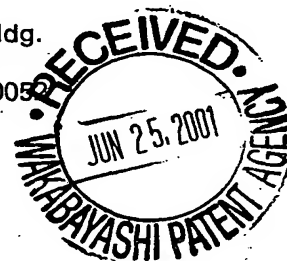
From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 14 June 2001 (14.06.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference NEC00P317A			
International application No. PCT/JP00/08595	International filing date (day/month/year) 05 December 2000 (05.12.00)	Priority date (day/month/year) 08 December 1999 (08.12.99)	
Applicant NEC CORPORATION et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 14 June 2001 (14.06.01) under No. WO 01/42360

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	--



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年6月14日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/42360 A1

(51) 国際特許分類: C08L 63/04, C08K 3/22, 5/541, C08G 59/62, 59/20, C08J 5/24, B32B 27/38

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08595

(22) 国際出願日: 2000年12月5日 (05.12.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/349440 1999年12月8日 (08.12.1999) JP
特願平2000-361170
2000年11月28日 (28.11.2000) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 木内幸浩 (KI-UCHI, Yukihiro) [JP/JP]. 位地正年 (IJI, Masatosahi) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 金田暢之. 外(KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION AND LAMINATE MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 難燃性エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた積層板

(57) Abstract: A flame-retardant epoxy resin composition comprising an epoxy resin, a hardener, and a metal hydroxide, wherein either the hardener is a phenolic resin (C) comprising structural units derived from a phenol (A) and structural units derived from an aromatic compound (B) other than the phenol (A) in the molecular chain or the epoxy resin is a novolak epoxy resin (D) which is the phenolic resin (C) in which the phenolic hydroxyl groups have been etherified with glycidyl. The composition has a high degree of flame retardancy.

(57) 要約:

エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物において、硬化剤として、フェノール類(A)から誘導される構成単位と、このフェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)を用いるか、または、エポキシ樹脂として、該フェノール系樹脂(C)のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化されたノボラック型エポキシ樹脂(D)を用いることにより、高度の難燃作用を実現する。

WO 01/42360 A1

明細書

難燃性エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた積層板

技術分野

本発明は、難燃性および安全性に優れる難燃性エポキシ樹脂組成物、および、これを用いて作成したワニス溶液、プリプレグ、積層板に関するものである。

背景技術

従来、火災防止のために、エポキシ樹脂組成物に難燃特性が要求される場合、通常、難燃剤としてハロゲン系難燃剤が、また難燃助剤として三酸化アンチモンが使用されてきた。

ところがエポキシ樹脂組成物において上記の難燃剤や難燃助剤を用いると、安全性の問題に加え、金属の腐食を促進することとなり、かかる点でその適用に課題を有していた。たとえばこのようなエポキシ樹脂組成物を電子部品の絶縁材として使用した場合、特に高温での耐配線腐食性が低下し、電子部品の信頼性を損なう場合があった。従って、ハロゲン系難燃剤や三酸化アンチモンを使用しないエポキシ樹脂組成物の開発が望まれていた。

ハロゲン系難燃剤等を用いない難燃性付与手段として、エポキシ樹脂組成物中に金属水酸化物を配合する方法が知られている。しかしながら、金属水酸化物による難燃性発現は、樹脂硬化体の温度を下げる（吸熱）ことによる燃焼抑制作用によるものであり、難燃性の付与手段としては補助的なものと位置づけられるものである。したがって、上記吸熱作用によって十分な難燃性を得るためには大量の添加量が必要となる。このため、電子部品用途等においては、成形性等が大幅に低下するため、その適用は困難であった。

特に、ガラス繊維等のエポキシ樹脂組成物を含浸・硬化させてなる積層板を製作するための難燃性エポキシ樹脂組成物に関しては、金属水酸化物を大量に添加した場合、種々の課題が生じる。この点について、以下、説明する。

第一の課題は、積層板の加工性が損なわれることである。この点に関し、たとえば「最新 難燃剤・難燃化技術（技術情報協会 1999年7月30日発行）」の第270頁～第271頁には、水酸化アルミを大量に加える（エポキシ樹脂組成物全体に対し75質量%）ことによりUL94V-0を達成できるものの、その配合量は実用的には非現実的なものであり、「プリント配線板加工工程時の打ち抜き・ドリル加工性、および部品実装時の半田処理工程において不具合が生じる」ことが記載されている。

第二の課題は、誘電率が上昇すること、耐湿性やハンダ耐熱性が低下することである。積層板用途においてはこれらの物性が良好に維持されることが必須となるが、金属水酸化物は吸湿しやすい上、誘電率が高いため、大量に添加した場合、上記物性の低下をもたらすのである。

以上のことから、既存のエポキシ樹脂に対し金属水酸化物を添加する手法では、積層板用途において要求される諸物性を高水準に維持しつつ、高度の難燃性を実現することは困難であった。

一方、エポキシ樹脂や硬化剤の分子構造を変えることにより難燃性を付与する検討も種々行われている。特開平11-140277号報には、分子中にビフェニル誘導体および／またはナフタレン誘導体を含むノボラック構造のフェノール系樹脂、分子中にビフェニル誘導体および／またはナフタレン誘導体を含むノボラック構造のエポキシ樹脂、無機充填材および硬化促進剤を必須成分とする、難燃剤無添加の半導体封止用エポキシ樹脂組成物が開示されている。

上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、構造中にビフェニル誘導体やナフタレン誘導体等の多芳香族類を含有するフェノール系樹脂やエポキシ樹脂が反応して架橋構造を形成しているために、着火した際に、樹脂組成物の表面がゴム状に膨張して発泡層を形成する。この発泡層により、未燃焼部への熱と酸素の供給が遮断され高度な難燃性が発現するのである。

しかしながら、上記樹脂組成物は半導体封止用途に適するように設計されたものであり、積層板用途等に適用した場合、必ずしも十分な難燃性は得られない。これは、積層板の構造中にはガラス織布やガラス不織布のような樹脂分の変形

(膨張)を妨げる基材が存在するため、着火時に安定な発泡層が十分に形成されにくいことに起因するものである。

発明の開示

本発明は上述した事情に鑑みてなされたものであり、従来にない高水準の難燃性と安全性を実現する難燃性エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

特に、積層板の製造に使用される難燃性エポキシ樹脂組成物において、積層板に要求される諸物性、すなわち、積層板の加工性、誘電特性、耐湿性およびハンダ耐熱性等を良好に維持しつつ高度の難燃性を付与することを目的とする。

上記課題を解決する本発明によれば、エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物であって、

前記硬化剤は、フェノール類(A)から誘導される構成単位と該フェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)であることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物が提供される。

また本発明によれば、エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物であって、

前記エポキシ樹脂は、フェノール類(A)から誘導される構成単位と該フェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化されたノボラック型エポキシ樹脂(D)であることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物が提供される。

また本発明によれば、エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物であって、

前記硬化剤は、フェノール類(A)から誘導される構成単位と該フェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)であって、

前記エポキシ樹脂は、フェノール類（A'）から誘導される構成単位と該フェノール類（A'）を除く芳香族類（B'）から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂（C'）のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化されたノボラック型エポキシ樹脂（D）であることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物が提供される。ここで、フェノール類（A）とフェノール類（A'）、芳香族類（B）と芳香族類（B'）、フェノール系樹脂（C）とフェノール系樹脂（C'）は、それぞれ同じであっても異なってもよい。なお、本明細書中におけるフェノール類（A）、芳香族類（B）およびフェノール系樹脂（C）に関する記述は、フェノール類（A'）、芳香族類（B'）およびフェノール系樹脂（C'）に対しても同様にあてはまる。

また本発明によれば、上記難燃性エポキシ樹脂組成物を有機溶剤に分散させるエポキシ樹脂ワニス溶液、上記難燃性エポキシ樹脂組成物を基材に含浸、硬化させてなるプリプレグ、および、このプリプレグを複数枚重ね、加熱加圧してなる積層板が提供される。

本発明は、上記特定構造のフェノール樹脂やエポキシ樹脂を用い、さらに金属水酸化物を併用することにより、高度な難燃効果を実現するものである。特に、上記特定構造のフェノール系樹脂と上記特定構造のエポキシ樹脂とを併用すれば、一層顕著な難燃効果が得られる。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、フェノール類（A）から誘導される構成単位と芳香族類（B）から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂（C）および／またはこのフェノール系樹脂（C）のフェノール性水酸基をグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂（D）を含み、さらに、金属水酸化物を含んでいる。このため、以下に示すように、これらの相乗作用による高度の難燃効果が得られる。

従来技術の項で述べたように、芳香族類（B）を分子骨格中に含有するフェノール系樹脂（C）および／またはエポキシ樹脂（D）が架橋構造を形成するエポキシ樹脂組成物の硬化物は、着火時に硬化物の内部で発生する分解ガスによって、表面の樹脂層がゴム状に膨張して安定な発泡層を形成して、難燃効果を発現する。

しかしながら、この作用のみでは、ガラス織布やガラス不織布のような樹脂分の変形（膨張）を妨げる基材が内在する積層板などのエポキシ樹脂組成物では、高度な難燃効果を発現する発泡層を効率的に形成することが困難であり、十分な難燃性が得られなかった。

そこで、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、上記特定構造のエポキシ樹脂や硬化剤を用いるとともに、金属水酸化物を使用している。これにより、両者の相乗作用により、従来技術にない顕著な難燃作用が得られる。この理由は必ずしも明らかではないが、この難燃性エポキシ樹脂組成物の難燃性が、以下の機構により発現していることによるものと考えられる。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物の硬化体に着火すると、金属水酸化物が熱分解して水蒸気が発生する。発生した水蒸気は、熱により軟化した樹脂硬化体を変形、膨張させ、発泡層の形成を促す。このため、ガラス織布やガラス不織布のような樹脂分の変形（膨張）を妨げる基材が存在する構造体中であっても、着火時に発泡層を十分に形成することができる。また、この発泡層は、特有のエポキシ樹脂と硬化剤の使用による特有の架橋構造のために、高い熱間強度を有し、熱により破泡しにくい構造となっている上、内部が水蒸気等によって満たされていることから、熱や酸素を効果的に遮断する燃焼抑止層として有効に機能するのである。

また、金属水酸化物は燃焼により金属酸化物に転化するが、この金属酸化物が樹脂体中に均一に残存することとなる。これが支持体として機能するとともに、発泡層のサイズを均一にする役割を果たすものと考えられる。このように金属水酸化物は発泡層の構造を好適に維持し、発泡層の燃焼抑止効果を向上させる役割を果たしているものと考えられる。

以上のように本発明は、特定構造のエポキシ樹脂や硬化剤と金属水酸化物を併用することにより、熱間強度の高い発泡層の発生を促進するとともに、この発泡層に水蒸気を充填して燃焼抑止効果を付与し、さらに、金属酸化物が支持体となって発泡層を燃焼抑止に適した構造にしており、これにより、高度の難燃作用を実現しているものと推定される。

本発明においては、このような目的で金属水酸化物を用いているため、単に温度を下げる目的で金属水酸化物を添加する従来技術と比べ、少量の添加で十分な難燃効果が得られるのである。

本発明において、特に、主鎖が分岐構造でその構造中に芳香族類を持つシリコン化合物を添加すると難燃性を著しく向上できる。このようにした場合、シリコン化合物が、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂や硬化剤と反応して耐熱分解性に優れる難燃化物を形成するため、樹脂硬化体に着火した場合において、より破泡しにくい発泡層が形成され、一層高度な難燃性を実現することができる。加えて、前記シリコン化合物を併用すれば、金属水酸化物の添加量をさらに低減できるので、エポキシ樹脂組成物の成形性や電気特性（誘電特性）の低下もより効果的に防止できる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明で用いたパラメータを説明するための図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明におけるフェノール類（A）としては、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物である限り、特に限定されるものではなく、例えば、フェノール、あるいは α -ナフトール、 β -ナフトール等のナフトール類、ビスフェノールフルオレン型フェノール、あるいはクレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール等のアルキルフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、カテコール等の多価フェノール類、フェニルフェノール、アミノフェノール等が挙げられる。また、これらのフェノール類は、その使用にあたって一種類に限定されるものではなく、二種類以上の併用も可能である。

本発明における芳香族類（B）は、前記フェノール類（A）を除く一または二以上の芳香族化合物である。芳香族類（B）は、特に限定されるものではなく、例えば、ビフェニルとその誘導体、ベンゼンとその誘導体、ジフェニルエーテル

とその誘導体、ナフタレンとその誘導体、アントラセンとその誘導体、フルオレンとその誘導体、ビスフェノールフルオレンとその誘導体、ビスフェノールSとその誘導体、ビスフェノールFとその誘導体、ビスフェノールAとその誘導体等が挙げられる。このうち、ビフェニルとその誘導体、ベンゼンとその誘導体が好ましく用いられる。難燃化の効果が極めて高く、さらに疎水性に優れるので、これらを導入すると樹脂組成物の耐湿性も大幅に改良されるからである。特にビフェニル誘導体を含む芳香族類（B）は、難燃性向上の効果が高く、好ましい。この理由は、必ずしも明らかではないが、ビフェニル誘導体を含有する樹脂の硬化体が発泡化しやすいこと、さらに、ビフェニル誘導体自体の引火点が高いことが影響したものとする。すなわち、ビフェニル誘導体を含有すると、ベンゼン誘導体等と比べ、樹脂硬化物の架橋点間の距離が長くなるため、着火時に一層発泡化しやすくなって、難燃化が促進されたものと想定できる。また、本発明の樹脂組成物では、着火の際に発生するガス状の熱分解生成物が樹脂表面を発泡化させるが、この熱分解生成物自体が引火しにくいことも難燃化には影響していると考えられる。ビフェニル誘導体を含む樹脂組成物からは、ビフェニル自体も発生するので、この引火点の高さ（ビフェニルは 110°C 、ベンゼンは -10°C ）も、難燃化に寄与した可能性が高い。

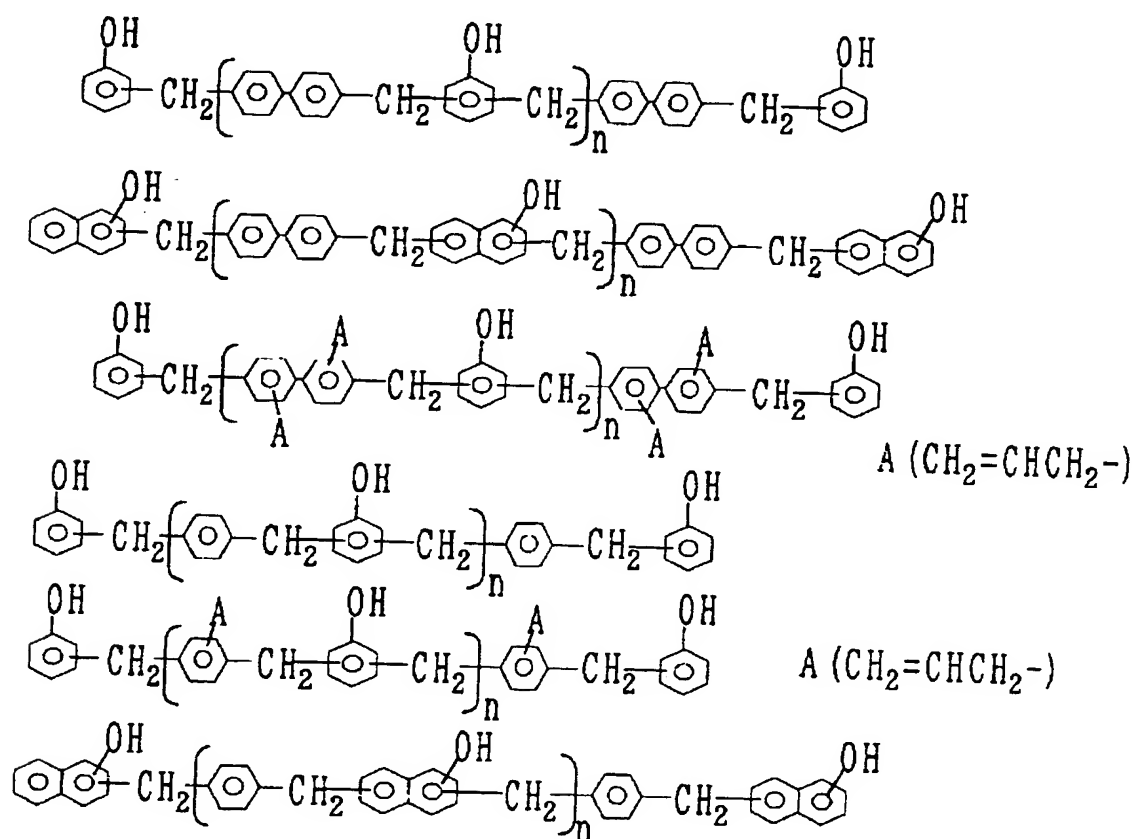
芳香族類（B）は、炭素数1乃至6の不飽和結合を含む鎖式構造の結合基または炭素数1乃至6の置換または無置換のアルキル基を有することが好ましい。

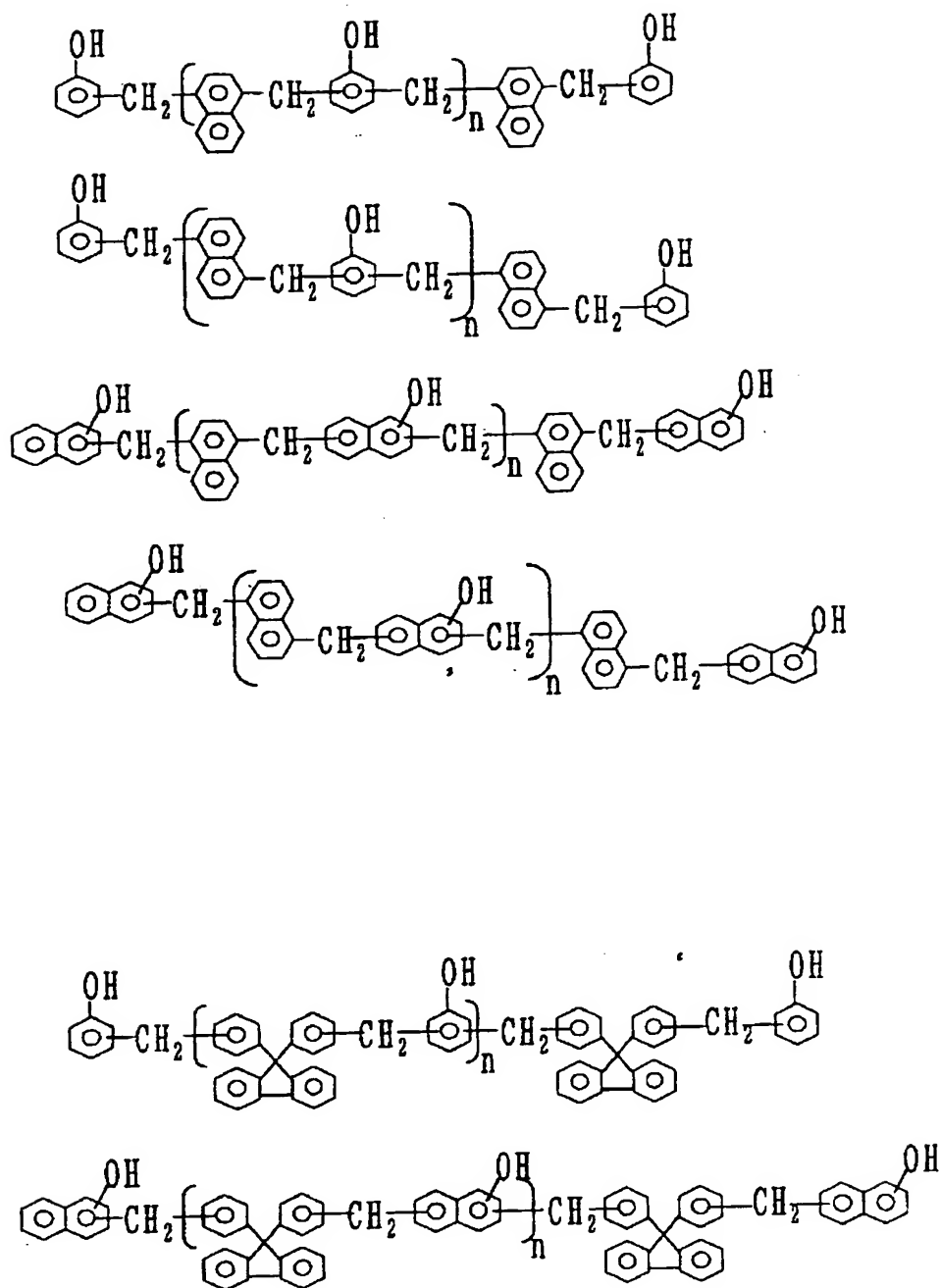
上記不飽和結合を含む鎖式構造の結合基としてはアリル基が挙げられる。また、上記炭素数1乃至6のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

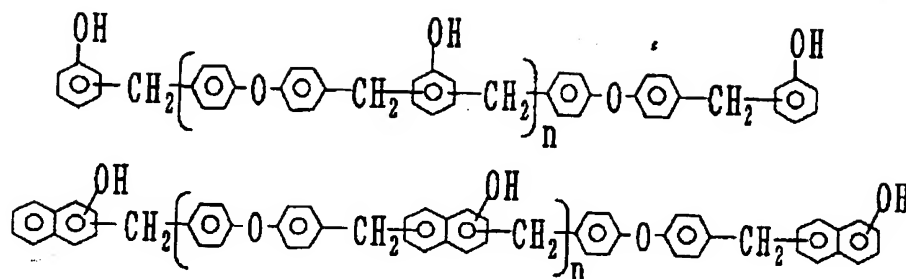
本発明におけるフェノール系樹脂（C）としては、フェノール類（A）およびフェノール類を除く芳香族類（B）を含むノボラック構造のフェノール系樹脂である限り、特に限定されるものではなく、例えば、フェノールビフェニルアラルキル型樹脂、フェノールフェニレンアラルキル型樹脂、フェノールジフェニルエーテルアラルキル型樹脂、ナフタレン含有フェノールノボラック型樹脂、アントラセン含有フェノールノボラック型樹脂、ビフェニレン含有フェノールノボラッ

ク型樹脂、フルオレン含有フェノールノボラック型樹脂、ビスフェノールフルオレン含有フェノールノボラック型樹脂、ビスフェノールS含有フェノールノボラック型樹脂、ビスフェノールF含有フェノールノボラック型樹脂、ビスフェノールA含有フェノールノボラック型樹脂等が挙げられる。また、これらのフェノール系樹脂は、その使用にあたって一種類に限定されるものではなく、二種類以上の併用も可能である。

以下、フェノール系樹脂（C）の具体例を示す。但し本発明はこれらの例に限定されるものではない。

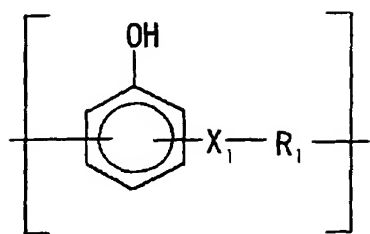




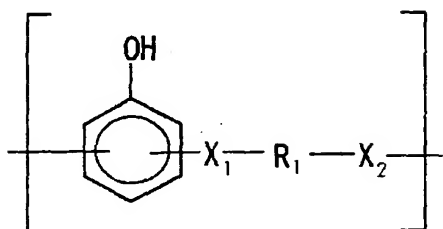


このうち、芳香族類（B）が、ビフェニルとその誘導体またはベンゼンとその誘導体である、フェノールビフェニルアラルキル型樹脂またはフェノールフェニレンアラルキル型樹脂であることが好ましい。このようにすれば、適度に低い架橋密度を持つエポキシ樹脂組成物を得られる点で好ましく、着火時において耐熱分解性に優れたゴム状の発泡層が一層好適に形成される。さらに、ビフェニルとその誘導体や、ベンゼンとその誘導体は、疎水性に優れるので、これらを導入すると樹脂組成物の耐湿性も改良される。

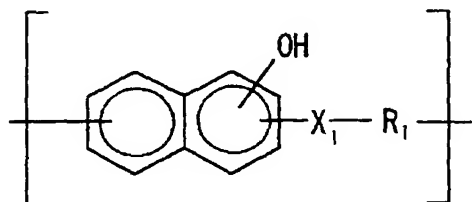
本発明におけるフェノール系樹脂（C）は、たとえば下記式（I）から（IV）のいずれかに示される繰り返し単位を有するものであることが好ましい。



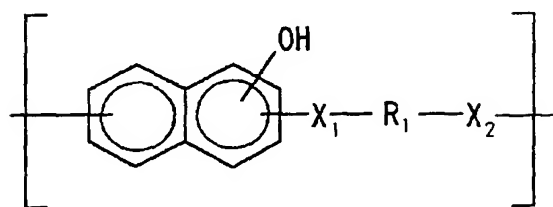
(I)



(II)



(III)



(IV)

(式中、 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、炭素数1～6の不飽和結合を含む鎖式構造の結合基または炭素数1～6の置換または無置換のアルキレン基を示し、 R_1 はフェニレン基、ピフェニレン基、またはこれらの誘導基を示す。)

このような繰り返し単位を有する樹脂とすることにより、着火時において耐熱分解性に優れたゴム状の発泡層が一層好適に形成され、さらに、樹脂組成物の耐湿性も改良される。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物において、上記したフェノール系樹脂 (C) 以外のフェノール系樹脂を併用してもよい。この場合、総フェノール系樹脂量に対する上記フェノール系樹脂 (C) の含有率を、5質量%以上、好ましくは30質量%以上配合することが好ましい。含有率が低すぎると難燃性が不十分となる場合がある。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物において、硬化剤として、上記フェノール系樹脂 (C) 以外に、その他のフェノール系樹脂やアミン系化合物を組み合わせ使用することができる。

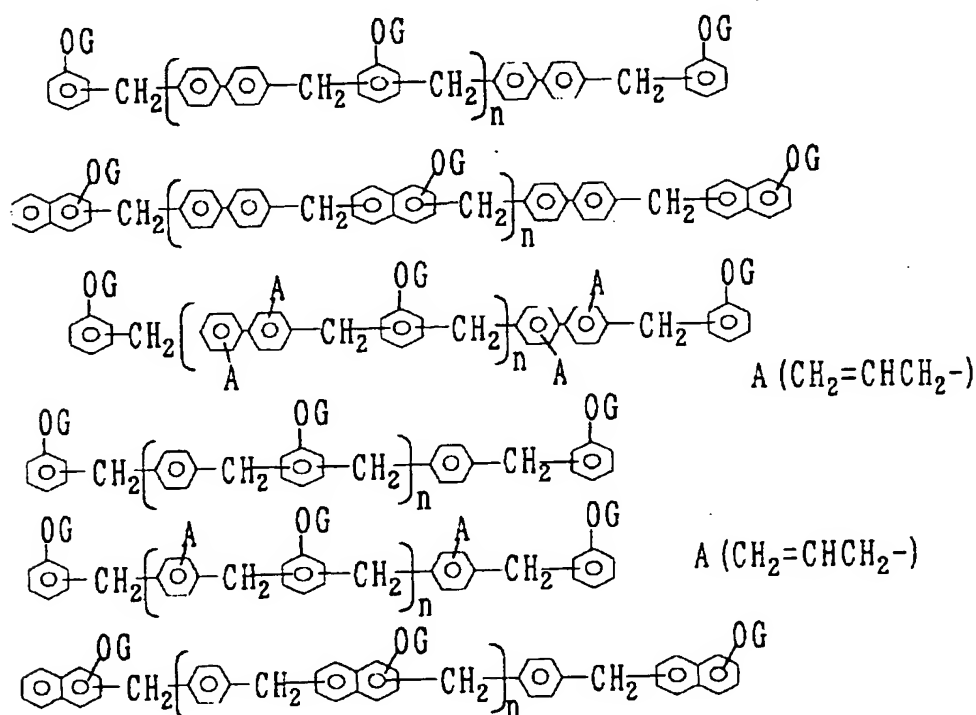
併用できるフェノール系樹脂は、特に限定されるものではないが、例えば、フェノールビフェニルトリアジン型樹脂、フェノールフェニレントリアジン型樹脂、フェノールトリアジン型樹脂、ビフェニル-4, 4'-ジヒドロキシルエーテルと3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル-4, 4'-ジヒドロキシルエーテル、テトラフェニロールエタン、トリスフェニロールエタン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA型樹脂、ビスフェノールF型樹脂、ビスフェノールS型樹脂、ポリフェノール型樹脂、脂肪族フェノール樹脂、芳香族エステル型フェノール樹脂、環状脂肪族エステル型フェノール樹脂およびエーテルエステル型フェノール樹脂等が挙げられる。

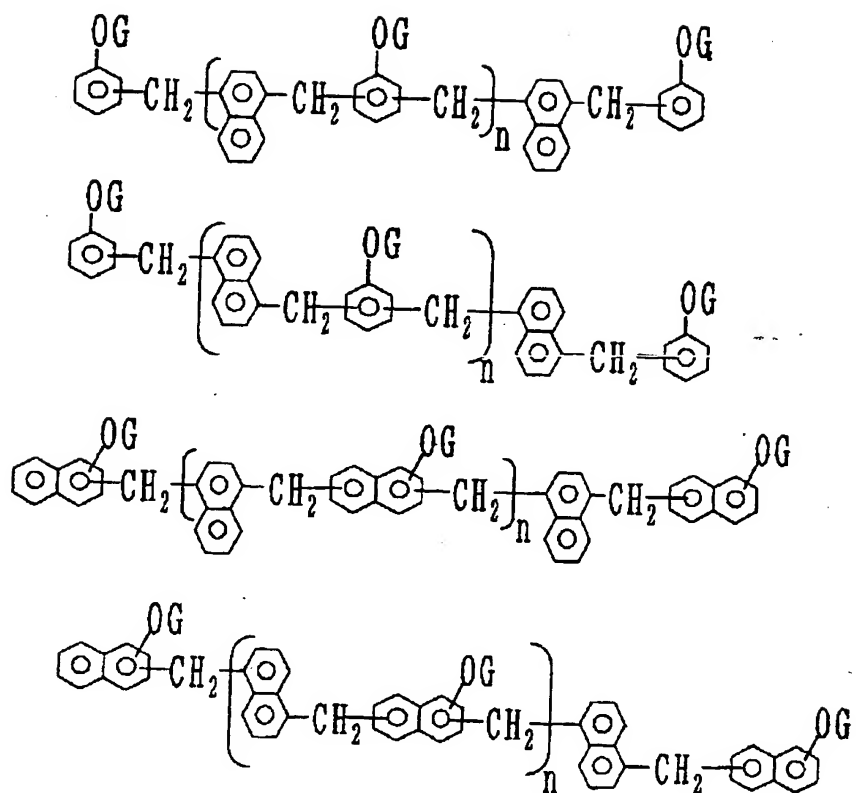
また、併用できるアミン系化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミンおよびジアミノジフェニルスルフォン等が挙げられる。これらのフェノール系樹脂やアミン系化合物を、単独または数種類混合して用いても差し支えない。これらの中で、フェノールビフェニルトリアジン型樹脂、フェノールフェニレントリアジン型樹脂、フェノールトリアジン型樹脂が難燃性強化の点で特に好ましい。

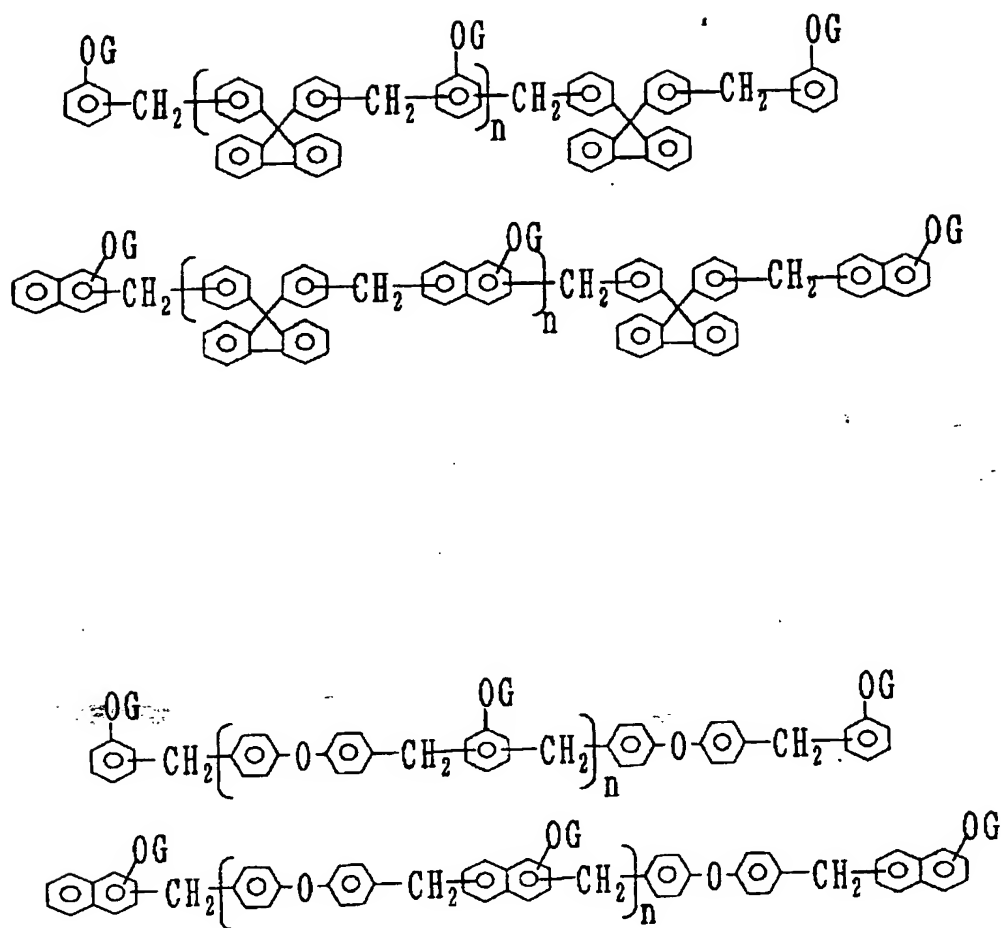
本発明におけるノボラック型エポキシ樹脂 (D) は、フェノール類 (A) から誘導される構成単位と該フェノール類 (A) を除く芳香族類 (B) から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂 (C) のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化されたノボラック型エポキシ樹脂である。このようなノボラック型エポキシ樹脂として、例えば、フェノールビフェニルアラルキル型エポ

キシ樹脂、フェノールフェニレンアラルキル型エポキシ樹脂、フェノールジフェニルエーテルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン含有ノボラック型エポキシ樹脂、アントラセン含有ノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニレン含有ノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン含有ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールフルオレン含有ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールS含有ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF含有ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA含有ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂は、その使用にあたって一種類に限定されるものではなく、二種類以上の併用も可能である。

以下、ノボラック型エポキシ樹脂（D）の具体例を示す。但し本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、式中、「G」はグリシジル基を表す。







このうち、芳香族類（B）が、ビフェニルとその誘導体またはベンゼンとその誘導体である、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂またはフェノールフェニレンアラルキル型エポキシ樹脂であることが好ましい。このようにすれば、適度に低い架橋密度を持つエポキシ樹脂組成物を得られる点で好ましく、着火時において耐熱分解性に優れたゴム状の発泡層が一層好適に形成される。さらに、ビフェニルとその誘導体やベンゼンとその誘導体は難燃化の効果が極めて高く、さらに、疎水性に優れるので、これらを導入すると樹脂組成物の耐湿性も改良される。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物において、上記エポキシ樹脂(D)以外に、その他のエポキシ樹脂を組み合わせて使用することができる。この場合、総エポキシ樹脂量に対する上記エポキシ樹脂(D)の含有率を、5質量%以上、好ましくは30質量%以上配合することが好ましい。含有率が低すぎると難燃性が不十分となる場合がある。

上記エポキシ樹脂(D)と併用できるエポキシ樹脂は、特に限定されるものではないが、例えば、フェノールビフェニルトリアジン型エポキシ樹脂、フェノールフェニレントリアジン型エポキシ樹脂、フェノールトリアジン型エポキシ樹脂、ビフェニル-4, 4'-ジグリシジルエーテルと3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル-4, 4'-ジグリシジルエーテルの内の少なくとも一つまたは混合物、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、トリスフェニロールエタン型エポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、芳香族エステル型エポキシ樹脂、環状脂肪族エステル型エポキシ樹脂およびエーテルエステル型エポキシ樹脂等が挙げられる。また、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミンおよびジアミノジフェニルスルホン等のアミン系化合物のグリシジル化物を用いることもできる。これらのエポキシ樹脂を単独または数種類混合して用いても差し支えない。これらの中で、フェノールビフェニルトリアジン型エポキシ樹脂、フェノールフェニレントリアジン型エポキシ樹脂、フェノールトリアジン型エポキシ樹脂が難燃性強化の点で特に好ましい。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物に含まれるフェノール系樹脂(C)およびエポキシ樹脂(D)の重量平均分子量は、特に制限はないが、例えば300~10000とする。重量平均分子量は、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ)により測定することができる。

さらに、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物を構成する硬化剤とエポキシ樹脂について、硬化剤の水酸基数の合計(OH)に対する、エポキシ樹脂のエポキシ

基数の合計 (E_p) の比 (OH/E_p) が、 $0.7 \leq (OH/E_p) \leq 2.5$ であると、これらを硬化させてなる硬化物の難燃性を向上する上でより適当である。前記 (OH/E_p) が 0.7 に満たない場合には、前記硬化物中の硬化剤とエポキシ樹脂が形成した架橋構造に残余しているエポキシ基に由来する、アリルアルコール等の可燃成分の発生量が増加することから、難燃性の向上を阻害する可能性がある。また、前記 (OH/E_p) が 2.5 を超える場合には、前記エポキシ樹脂と硬化剤を反応させてなる、前記硬化物の架橋密度が低くなりすぎて硬化が不十分となる場合があり、硬化物の耐熱性や強度が不十分となることがある。

また、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物に含まれる金属水酸化物は、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、ホウ素、カルシウム、ニッケル、コバルト、スズ、モリブデン、銅、鉄、チタンから選ばれた少なくとも一つの元素から構成される金属水酸化物であることが好ましい。金属水酸化物の具体的な例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、水酸化カルシウム、水酸化ニッケル、水酸化コバルト、水酸化スズ、モリブデン酸亜鉛、水酸化銅、水酸化鉄等を主成分とする金属水酸化物が挙げられる。これらの金属水酸化物を単独または、数種類を混合あるいは固溶化、あるいは、一方の金属水酸化物の表面に他の金属水酸化物を被覆させて用いても差し支えない。これらの中で、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛が難燃性向上の点で好ましい。さらに、水酸化アルミニウムは、酸やアルカリに対する耐性に優れる上、硬化体の加工性に優れるので特に好ましい。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物の総重量に対する金属水酸化物の含有率は、70質量%以下とすることが好ましい。ここで、上記難燃性エポキシ樹脂組成物の総量とは、エポキシ樹脂、硬化剤のほか、硬化促進剤、シリコン化合物や充填剤等の各種添加剤を含む量をいい、積層板用途等に用いた場合におけるガラス繊維等の基材を除く量をいう。上記のような含有率にすれば、成形性や誘電特性を良好に維持しつつ高度の難燃性を実現することができる。このため、特に積層板用途に用いた場合、高度の難燃性を備えた高品質の積層板を得ることが可能となる。また、上記含有率を60質量%以下とすれば、ハンダ耐熱性や耐湿性が顕

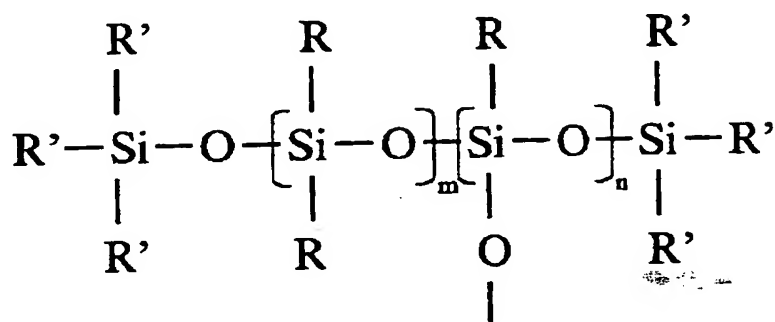
著に向上する。このため、たとえば積層板用途に用いた場合、ハンダ耐熱性に優れた高品質の積層板を得ることができる。さらに上記含有率を55質量%以下とすれば、成形性、誘電特性、耐湿性がさらに向上するため、好ましい。一方、上記含有率の下限については、好ましくは10質量%以上、より好ましくは30質量%以上とする。このようにすれば充分な難燃性を実現することができる。なお、熔融シリカや結晶シリカ等のシリカ粉末を併用する場合は、金属水酸化物の含有量を低めにしても十分な難燃性を得ることができる。さらに、シリコン化合物と併用する場合は、上記したよりも少ない含有率としても十分な難燃性を得ることができ、好ましくは5質量%以上、より好ましくは20質量%以上とする。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、分岐構造の主鎖を有し芳香族誘導基を有するシリコン化合物をさらに含んでいてもよい。このようにすれば、難燃性を一層向上させることができ、また、金属水酸化物の添加量をさらに低減できるので、成形性や電気特性（誘電特性）の低下もより効果的に防止できる。

本発明におけるシリコン化合物に含まれる芳香族誘導基とは、芳香族類から誘導される官能基であり、芳香族類とは、ベンゼン環、縮合ベンゼン環、多芳香族環、非ベンゼン系芳香環、複素芳香環などの芳香環を有する化合物をいう。芳香族類の例としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセンのほか、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ビフェニレン、ピロール、ベンゾグアナミン、メラミン、アセトグアナミン、またはこれらの誘導体等が例示される。誘導体としては、上記化合物に炭素数1乃至10のアルキル基の付加したもの等が例示される。芳香族誘導基の好ましい態様として、フェニル基が挙げられる。難燃性改良効果に優れるからである。

本発明におけるシリコン化合物は、分岐構造の主鎖を有しており、その構造中に、式 $\text{R Si O}_{1.5}$ で示される単位（T単位）を含むものであることが好ましい。さらに、式 $\text{Si O}_{2.0}$ で示される単位（Q単位）を含有しても良い。さらに、前記シリコン化合物の分岐構造が、式 $\text{R Si O}_{1.5}$ で示される単位（T単位）、式 $\text{R}_2\text{Si O}_{1.0}$ で示される単位（D単位）、式 $\text{R}'_3\text{Si O}_{0.5}$ で示される単位（M単位）から構成されていると難燃性改良の点で特に好ましい。このような構造の

ものであれば、耐熱分解性をより効果的に改善することができ、難燃性を一層向上することができる。このようなシリコン化合物として、たとえば下記式のような構造のものが挙げられる。



なお、上記式はシリコン化合物の構造の一例を示すことを意図したものであり、各々のRおよびR'は、それぞれ同じであっても異なっても良い。

本発明におけるシリコン化合物は、エポキシ樹脂および／または硬化剤と反応し得る反応性基を有することが好ましい。たとえば、上記式中、RおよびR'が、エポキシ樹脂や硬化剤と反応できる反応性基、たとえば、水酸基、炭素数1乃至5のアルコキシ基、エポキシ基、カルボキシル基の内少なくとも一つを含むものであることが好ましい。これらの反応性基は一種類に限定されるものではなく、二種類以上を含有していてもよい。この他の官能基としては、芳香族類を除けば、炭素数1乃至10のアルキル基、特にメチル基が好ましい。

本発明のシリコン化合物を構成する官能基（RおよびR'）の総量に占める、上記反応性基の割合は、0.05モル%以上20モル%未満が好ましく、さらに0.1モル%以上10モル%未満であることが好ましい。このような範囲とすることにより、シリコン同士が反応して凝集体を形成することを防止できるとともに、耐熱分解性を効果的に改善することができる。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物に含まれる、主鎖が分岐構造でその構造中に芳香族類を持つシリコン化合物の重量平均分子量は、特に制限されるものではないが、200～50万であることが好ましく、1000～10万であると特

に好ましい。重量平均分子量が低すぎるとシリコン化合物自体の難燃性が低下する場合がある。一方、重量平均分子量が大きすぎると、エポキシ樹脂組成物中のシリコン化合物の分散性が不十分になって成形性が低下する場合がある。なお、重量平均分子量は、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ）により測定することができる。

また、本発明で使用するシリコン化合物を構成するT単位（式 $\text{R Si O}_{1.5}$ で示される単位）とD単位（式 $\text{R}_2\text{Si O}_{1.0}$ で示される単位）のモル比（ T/D ）は、 $(0.1/1) \leq (T/D) \leq (9/1)$ であることが好ましい。（ T/D ）が、 $(0.1/1)$ 未満であると、シリコン化合物自体の耐熱性が劣化するため、前記シリコン化合物を含有するエポキシ樹脂組成物の難燃性が低下する場合がある。また、（ T/D ）が、 $(9/1)$ を超えると、前記シリコン化合物を含有するエポキシ樹脂組成物の成形性が低下する場合がある。

本発明のシリコン化合物を構成する官能基（R、R'）の総量に占める、フェニル基の割合が、20モル%以上であることが好ましく、特に40モル%以上であることが好ましい。上記割合が20モル%未満であると、本発明のエポキシ樹脂組成物を構成するフェノール系樹脂及びエポキシ樹脂に対する、シリコン化合物の相溶性が低下するので、エポキシ樹脂組成物の成形性や難燃性が低下する場合がある。

さらに、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物に含まれる、主鎖が分岐構造でその構造中に芳香族類を持つシリコン化合物の含有量は、良好な難燃性と成形性を同時に達成する点で、難燃性エポキシ樹脂組成物を構成するフェノール系樹脂、エポキシ樹脂、金属水酸化物及び各種添加剤の総量に対して、0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましい。0.1質量%未満であると難燃性が不十分の場合があり、20質量%を超えるとエポキシ樹脂組成物の成形性が低下する場合がある。

さらに本発明のシリコン化合物は、本発明のフェノール系樹脂やエポキシ樹脂、さらに他の硬化剤やエポキシ樹脂とあらかじめ反応させて複合化させてから用いることも可能である。

さらに、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物に含まれる金属水酸化物に必要な応じて金属酸化物を併用してもよい。併用できる金属酸化物の具体的な例としては、酸化ケイ素、酸化カルシウムが挙げられるが、特に限定されるものではない。これらの金属酸化物を単独または、数種類を混合あるいは固溶化させたものを、金属水酸化物と混合または、金属水酸化物の表面に被覆あるいは金属水酸化物と固溶化させて用いても差し支えない。これらの中で、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムと、酸化ケイ素の組み合わせが難燃性向上の点で好ましい。また、本発明のエポキシ樹脂組成物を構成する金属水酸化物を、フェノール樹脂をはじめとする各種ポリマー等の有機物によって表面処理したものも用いることができる。さらに、金属水酸化物の表面に金属酸化物を被覆したもの、あるいは、金属水酸化物に金属酸化物を固溶化したものを、フェノール系樹脂をはじめとする各種ポリマーなどの有機物によって表面処理したものを用いることもできる。

また、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、硬化促進剤、離型剤、表面処理剤、金属水酸化物以外の充填剤をはじめとする各種添加剤を含有してもよい。

上記の各種添加剤のうち、硬化促進剤としては、一般にエポキシ樹脂と硬化剤の硬化に用いられているものが使用できる。例えば、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のジアザビシクロアルケン及びその誘導体、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の三級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウム・テトラボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物には、他の添加剤として、必要に応じて、カーボンブラック等の着色剤、シリコンオイル、シリコンゴム等の低応力成分、シリコンパウダー等の可撓剤、天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、パラフィン等の離型剤、有機シラン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミネート化合物等のカップリング剤といった各種添加剤を適宜配合しても差し支えない。特に、前記カップリング剤のうち有機シラン化合物、すなわち反応性官能基を有するアルコキシシランは、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物の強度、耐薬品性、電気特性の向上に重要である。前記アルコキシシランの具体例としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン化合物、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシラン化合物、ビニルトリス (β メトキシエトキシ) シラン等のビニルシラン化合物、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のアクリルシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトシラン化合物等が挙げられる。これらのカップリング剤の中でも、本発明のエポキシ樹脂組成物を構成する樹脂分と金属水酸化物の密着性を向上する点で、アミノシラン化合物やエポキシシラン化合物が好ましく、さらに、アミノシラン化合物が特に好ましい。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、金属水酸化物以外に公知の充填剤を使用することができる。例えば、カーボンファイバー、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒素化ホウ素、ベリリア、タルク、酸化チタン、ジルコニア等の粉体、またはこれらを球形化したビーズ、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ等の単結晶繊維などが挙げられる。これらの充填剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。特に、熔融シリカと結晶シリカの粉体が好ましい。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、ガラス繊維、紙、アラミド繊維等の基材に含浸、硬化させてなるコンポジット材料用に用いた場合、一層効果的である。特に、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物をガラス繊維基材や紙基材に含浸、硬

化させ、プリプレグや積層板を作製すると、成形性や誘電特性、耐湿性（ハンダ耐熱性）等の諸特性を良好に維持しつつ、高度の難燃性を実現することができる。

本発明に係る積層板は、下記条件（a）～（d）を満たすものとするのが好ましい。

（a） $45 \leq \sigma \leq 100$ 、好ましく $50 \leq \sigma \leq 100$ 、かつ、

$3 \leq E \leq 12$ 、好ましくは $3 \leq E \leq 10$

σ は $230 \pm 10^\circ\text{C}$ における積層板の曲げ強度 (MPa)、 E は $230 \pm 10^\circ\text{C}$ における積層板の曲げ弾性率 (GPa) を表す。

このような範囲とすることにより、樹脂の発泡層が好適に形成され、かつ、発泡層の強度および靱性を十分に高くでき、この結果、発泡層の燃焼抑止作用を十分に高めることができる。弾性率が小さすぎると十分な強度の発泡層を得ることが困難となる。一方、弾性率が大きすぎると発泡層の靱性を十分に高めることが困難となる。

（b） $30 \leq G \leq 60$

G は、積層板の総量に占める基材の割合（質量％）を表す。

基材の量が少なすぎると成形時の樹脂の流出が顕著となり成形が困難となる場合がある。一方、基材の量が多すぎると十分な密着性が得られず層間剥離が発生する場合がある。

（c） $F \leq 45$ （質量％）、好ましくは $F \leq 40$ （質量％）

F （質量％） $= R \times 100 / X$

R ：室温（ 25°C ）から 500°C までに発生する、水分以外の熱分解生成物の量であって、次式により算出される。

$R = \text{積層板総量} (W_1) - 500^\circ\text{Cでの積層板の残存量} (W_2) - 500^\circ\text{Cでの} \text{H}_2\text{O発生量} (W_{\text{H}_2\text{O}/500^\circ\text{C}})$

X ：積層板中の樹脂分（エポキシ樹脂および硬化剤の総量をいう。難燃性エポキシ樹脂組成物中にカップリング剤や触媒を配合した場合は、これらの配合量も含む。）の含有量であって、次式により算出される。

$X = \text{積層板の総量}(W_1) - 800^\circ\text{Cでの残存量}(W_2) - 800^\circ\text{CでのH}_2\text{O発生量}(W_{\text{H}_2\text{O}/800^\circ\text{C}})$

なお、図1に、上記Fの値を求める方法を説明する模式図を示す。

水分以外の熱分解生成物の量は、樹脂の燃焼時における可燃成分の量を表す。

Fを上記範囲とすることにより、難燃性をより高めることができる。

(d) $4 \leq V \leq 13$

Vは、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、空気流量 0.2 リットル/分で熱分解したときに、室温 (25°C) から 500°C までに発生する、積層板の総量に対する水蒸気量 (V質量%) を表す。)

Vの値が小さすぎると発泡層を満たすべき水蒸気が十分に発生せず、十分な難燃性を得ることが困難である。一方、この値が大きすぎるとかえって難燃性が損なわれる場合がある。この理由は必ずしも明らかではないが、発泡層の破裂等が発生することによるものと考えられる。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物には、この他に必要に応じて、メラミン、イソシアヌル酸化合物等の窒素系難燃剤、赤リン、リン酸化合物、有機リン化合物等のリン系難燃剤を難燃助剤として適宜添加することができる。但し、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物においては、上記難燃剤の添加量は少なくても済み、耐湿性等の他の物性が低下するのを抑えることができる。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物を、メチルエチルケトンやプロピレングリコールモノメチルエーテル等の好適な有機溶剤で希釈してワニスとし、このワニスをガラス織布やガラス不織布等の多孔質ガラス基材に塗布・含浸させ、加熱するという通常の方法によりプリプレグを製造することができる。また、このプリプレグを複数枚重ね合わせ、その積層構造の片面または両面に銅箔を重ね合わせた後に、これを通常の条件で加熱・加圧してガラスエポキシ銅張積層板を製造することができる。この時、銅箔を用いなければ、積層板が得られる。多層板は、銅張積層板(内層板)に回路を形成し、ついで銅箔をエッチング処理した後、内層板の少なくとも片面にプリプレグおよび銅箔を重ね合わせ、これを例えば 170°C 、 $40\text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で90分間加熱するという通常の方法により製造

することができる。さらに、プリント配線板は、銅張積層板もしくは多層板にスルーホールを形成し、スルーホールメッキを行った後、所定の回路を形成するという通常の方法により製造することができる。このようにして製造した本発明の積層板は、高度な難燃性と安全性に優れる。

また、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物を半導体装置の封止材として使用する場合は、リボンブレンダーやヘンシェルミキサーなどで予備混練した後、加熱ロールやニーダーなどを用いて得られた本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物の混合物を、必要に応じて水分を脱気してから使用する。この混合物を、トランスファ成型機等によって所定の成形条件で加熱して溶融させたものを、半導体装置の封止材として適用する。

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物を封止材として使用した半導体装置は、難燃性と安全性に特に優れる。前記の半導体装置としては、半導体素子をリードフレームのダイパッド上に搭載し、これらをワイヤーボンディングして接続したものを、樹脂で封止してなる半導体装置、リードオンチップ方式の樹脂封止型半導体装置、ボールグリッドアレイ（BGA）の樹脂封止型半導体装置等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、半導体素子等の電子部品を、本発明のエポキシ樹脂組成物で封止したものを全て包含する。

加えて、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、この他の用途、すなわち、成形材、注型材、接着剤、塗料等として使用した場合にも、難燃性と安全性に優れる。

実施例および比較例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

まず、実施例および比較例で用いた原材料について説明する。

（ガラス織布）

ガラス織布は、0.18mm厚のEガラスクロスを用いた。

（シランカップリング剤）

シランカップリング剤A：信越化学工業（株）製、KBE903（γ-アミノプロピルトリエトキシシラン）を用いた。

シランカプリング剤B：信越化学工業製、KBM403

(硬化促進触媒)

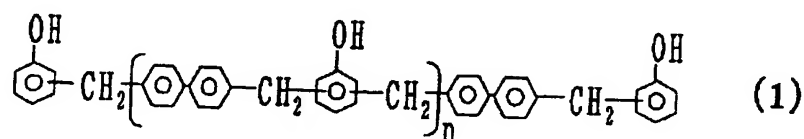
硬化促進触媒A：サンアプロ（株）製、U-CAT-SA102（ジアザビシクロウンデセン-オクチル酸塩）を用いた。

硬化促進触媒B：四国化成工業製、2E4MZ

(フェノール系樹脂およびエポキシ樹脂)

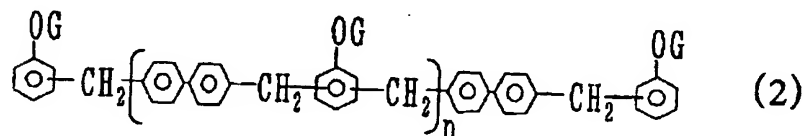
下記式(1)～(8)に示されるフェノール系樹脂およびエポキシ樹脂を用いた。

フェノールビフェニルアララルキル樹脂（フェノール系樹脂1）



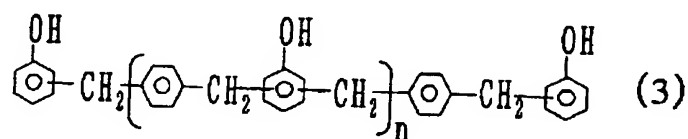
($n=0, 0\sim10$ 、軟化点 120°C 、水酸基当量 205 g/eq)

フェノールビフェニルアララルキルエポキシ樹脂（エポキシ樹脂1）



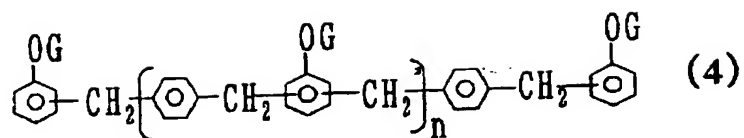
(式中、Gはグリシジル基を示す。 $n=0, 0\sim10$ 、軟化点 57°C 、エポキシ当量 270 g/eq)

フェノールフェニレンアララルキル樹脂（フェノール系樹脂2）



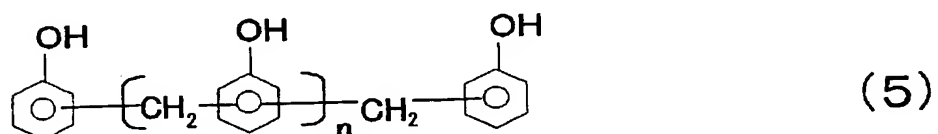
($n=0, 0\sim10$ 、軟化点 83°C 、水酸基当量 175 g/eq)

フェノールフェニレンアララルキルエポキシ樹脂（エポキシ樹脂2）式(4)



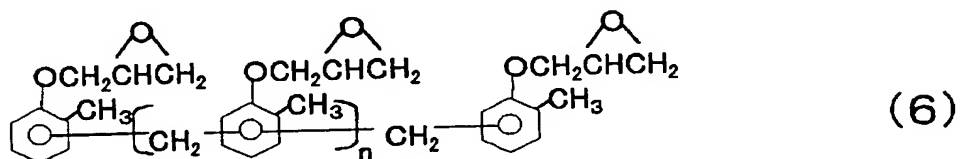
(式中、Gはグリシジル基を示す。n=0. 0~10、軟化点55℃、エポキシ当量234 g/eq)

フェノールノボラック樹脂 (フェノール系樹脂3)



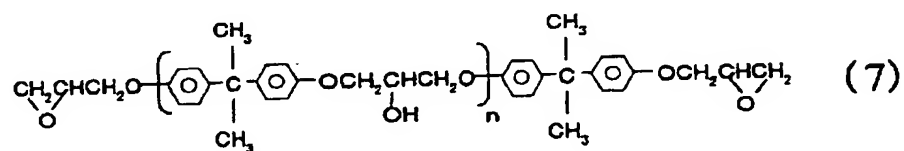
(n=0. 0~10、軟化点106℃、水酸基当量106 g/eq)

クレゾールノボラックエポキシ樹脂 (エポキシ樹脂3)



(式中、Gはグリシジル基を示す。n=0. 0~10、軟化点68℃、エポキシ当量194 g/eq)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ樹脂4)



(式中、Gはグリシジル基を示す。n=0. 0~10、25℃の粘度150 poise、エポキシ当量180 g/eq)

エポキシ樹脂5 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂2)

油化シェルエポキシ製、エピコート1001、エポキシ当量473

エポキシ樹脂6 (フェノールノボラックエポキシ樹脂)

日本化薬製、EPPN-201、エポキシ当量191

ジシアンジアミド

エアプロダクツジャパン製、AMICURE CG-NA、活性水素当量21
(シリコン化合物)

表1に示すシリコン化合物を用いた。

表1 シリコン化合物の構造

官能基 (R,R')の種 類	シリコン 1	シリコン 2	シリコン 3	シリコン 4	シリコン 5
①反応性 官能基	水酸基 1モル%	カルキシル基 3モル%	メトキシ基 5モル%	カルキシル基 3モル%	なし (0モ ル%)
②フェニル基 含量	80モル%	50モル%	30モル%	0モル%	0モル%
①と②以外の 他の官能基	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
重量平均分子 量	5000	10000	40000	10000	10000
T/Dモル比	4/1	1/1	0.5/1	1/1	D単位のみ

(金属水酸化物)

水酸化アルミニウム：日本軽金属(株)製 BW103

水酸化マグネシウム：プロモケム・ファースト(株)製 FR-98-010

ホウ酸亜鉛：US Borax Inc.製 Firebrake@290

水酸化アルミニウムB：住友化学製、CL-310

(無機充填剤)

溶融破碎シリカ：電気化学工業(株)製 FS-892 平均粒径18 μ m

次に、実施例および比較例における難燃性、誘電率、成形性及びハンダ耐熱性の評価方法を示す。

(難燃性)

成形板(長さ13cm×幅13mm×厚み1.6mm)の長さ方向と地面が垂直になるように、サンプル支持具(クランプ)で成形板を固定する。次に、クランプと反対側の成形板の端面にバーナーで10秒間接炎した後、バーナーを遠ざ

けて成形板上に炎が残っている時間（残炎時間、秒）を測定する（1回目の残炎時間＝F 1）。この炎が消えたら、再度バーナーで10秒間接炎した後、バーナーを遠ざけて、1回目と同じように残炎時間（2回目の残炎時間＝F 2）を測定する。この試験を、一つの樹脂硬化物につき5枚の成形板を用いて行い、難燃性を評価した。ただし、難燃性の判定基準を最高のものから最低のものの順に並べると、UL 94 V-0、V-1、V-2、NOT V-2の順番になる。

①UL 94 V-0

・ $\Sigma F \leq 50$ 秒（ ΣF は、5枚の成形板を用いて行った試験の残炎時間の合計を示す。すなわち、1枚の成形板についてF 1およびF 2を測定し、これらを合計した時間を1枚の成形板あたりの合計残炎時間Fとする。このFを5枚の成形板について測定して、合計したものを ΣF とした。なお、表中の「残炎時間」は、上記 ΣF の値を示す。）

・ $F_{\max} \leq 10$ 秒（ F_{\max} は、試験で得られたF 1またはF 2の中で最長の残炎時間を示す。）

・ 発煙物質または滴下物による標識用綿の着火なし、クランプまで燃えない。

②UL 94 V-1

・ $\Sigma F \leq 250$ 秒、 $F_{\max} \leq 30$ 秒、発煙物質または滴下物による標識用綿の着火なし、クランプまで燃えない。

③UL 94 V-2

・ $\Sigma F \leq 250$ 秒、 $F_{\max} \leq 30$ 秒、発煙物質または滴下物による標識用綿の着火あり、クランプまで燃えない。

④UL 94 NOT V-2

・ $\Sigma F > 250$ 秒または $F_{\max} > 30$ 秒。

（誘電率の測定）

成形板（縦2 cm×横2 cm×厚さ1.6 mm）の比誘電率を、ヒューレットパッカード社製4291BRF IMPEDANCE/MATERIAL ANALYZERで測定した。なお、測定周波数は1 GHzとした。

比誘電率の判定基準は以下の通りである。

比誘電率 5.0 以下の場合：○

比誘電率 5.0 を超える場合：△

(成形性)

成形性が良好：○

含浸樹脂の流動不良による成形性の低下：△

シリコーン樹脂の染み出しによる成形性の低下：▲

(ハンダ耐熱性)

銅張両面積層板(25 mm角×1.6 mm厚)を、沸騰水(約100℃)で1時間煮沸した後、流水で30分間冷却してから、表面の水分をよくふき取って、約260℃のハンダ浴に、20秒間浮かべて、ハンダ耐熱性を評価した。

ハンダ耐熱性の評価基準は以下の通りである。

ふくれなし→○

ふくれあり→△

実施例 1

フェノールビフェニルアラキルエポキシ樹脂(エポキシ樹脂1)を33.4質量%、フェノールビフェニルアラキル樹脂(フェノール系樹脂1)を25.43質量%、水酸化アルミニウム40.0質量%、シランカップリング剤0.80質量%、硬化促進触媒0.29質量%から成る混合物に、メチルエチルケトンを加えて、不揮発成分が65質量%のエポキシ樹脂ワニス調整した。

得られたエポキシ樹脂ワニスをガラス織布に連続的に塗布・含浸させて、120℃のオーブンで乾燥してプリプレグを製造した。このプリプレグを8枚重ね合わせた積層体を170℃、40 kg/cm²の圧力で20分間加熱・加圧した後、さらに175℃で6時間後硬化させて、厚さ1.6 mmのガラスエポキシ積層板を得た。

得られた積層板について難燃性、誘電率および成形性を評価した。結果を表2に示す。

実施例1で得たエポキシ樹脂ワニスをガラス織布に連続的に塗布・含浸させて、120℃のオーブンで乾燥してプリプレグを製造した。こうして得られたプリブ

レグを8枚重ね合わせた積層体を、銅箔（厚み $18\mu\text{m}$ ）で挟んで、 170°C 、 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で20分間加熱・加圧した後、さらに 175°C で6時間後硬化させて、厚さ 1.6mm のガラスエポキシ銅張積層板を得た。

得られた銅張積層板についてハンダ耐熱性を評価した。

実施例2～24

表2～5に示した配合の難燃性エポキシ樹脂組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして積層板を成型し、難燃性の評価、誘電率の測定、成形性およびハンダ耐熱性の評価をそれぞれ行った。結果を表2～5に示す。

比較例1～14

表6～8に示した配合のエポキシ樹脂組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして積層板を成型し、難燃性の評価、誘電率の測定、成形性およびハンダ耐熱性の評価をそれぞれ行った。結果を表6～8に示す。

実施例25

フェノールビフェニルアラルキル樹脂（フェノール系樹脂1）を 15.59 質量%、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂4）を 12.57 質量%、水酸化アルミニウム 15.0 質量%、溶融破碎シリカ粉末 55.0 質量%、シランカップリング剤 1.40 質量%、カルナバワックス 0.20 質量%、トリフェニルホスフィン（T. P. P.） 0.24 質量%を、常温で予備混合した後、 100°C のロール上で約5分間混練したものを、冷却後粉碎して樹脂組成物とした。

実施例25に示した樹脂組成物を、錠剤状に圧縮したもの（タブレット）を、 85°C に予熱して、シングルプランジャータイプのトランスファー成形機を用いて、注入時間 15 秒、注入圧力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ （実行圧）、成形温度 175°C 、成形時間 120 秒で、UL94 難燃規格に従って成形した後、後硬化（ 175°C 、6時間）させて難燃性試験用の成形板を得た。

以下に、耐湿性の評価に用いた、半導体装置の成型方法を示す。

線幅及び線間隔 $10\mu\text{m}$ のアルミニウム製の配線（ただし、パッド部は $70\mu\text{m}$ 角）を施した縦 3.0mm ×横 3.5mm ×厚さ $350\mu\text{m}$ のシリコン製チップを、16ピン DIP 用の42アロイのフレームに搭載して、前記パッド部に直

径が $28\mu\text{m}$ の金線をワイヤボンドした後、これをシングルランジャータイプのトランスファー成形機を用いて、上記実施例25のタブレットで封入して（予熱温度 85°C 、注入時間15秒、注入圧力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 〈実行圧〉、成型温度 175°C 、成型時間120秒）、16ピンDIP型（縦 $18\times$ 横 $5\times$ 厚さ 3mm ）の半導体装置を成型した。これを、 175°C で4時間、後硬化させたものを、耐湿性の評価用の半導体装置とした。

耐湿性試験

上記の16ピンDIP型の半導体装置10個を用いて、 125°C 、100RH%、印可電圧20Vの条件で、プレッシャー・クッカー・バイアス・試験（PCBT）を行い、回路のオープン不良率が、20%（不良が発生した前記装置が2個）に達した時間を測定し、これを耐湿性の指標とした。すなわち、この不良発生時間が長いほど耐湿性に優れているといえる。

成形性を以下に示した基準で評価した。

（成形性）

成形性が良好：○

含浸樹脂の流動不良による成形性の低下：△

シリコン樹脂の染み出しによる成形性の低下：▲

評価結果を表9に示す。

実施例26～30

表9に示した配合の難燃性エポキシ樹脂組成物を用いたこと以外は実施例25と同様にして成形体を作成し、難燃性の評価、耐湿性の評価、成形性の評価をそれぞれ行った。結果を表9に示す。

比較例15～17

表10に示した配合のエポキシ樹脂組成物を用いたこと以外は実施例25と同様にして成形体を作成し、難燃性の評価、耐湿性の評価、成形性の評価をそれぞれ行った。結果を表10に示す。

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
エポキシ樹脂1(フェノールビフェニルアラキルエポキシ樹脂)	33.48	27.72	21.95	33.48	33.48	16.18	10.41
フェノール系樹脂1(フェノールビフェニルアラキル樹脂)	25.43	21.04	16.66	25.43	25.43	12.28	7.90
エポキシ樹脂2(フェノールフェニレンアラキルエポキシ樹脂)							
フェノール系樹脂2(フェノールフェニレンアラキル樹脂)							
エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)							
エポキシ樹脂4(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)							
フェノール系樹脂3(フェノールノボラック樹脂)							
水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)	40.0	50.0	60.0	15.0	7.0	70.0	80.0
水酸化マグネシウム($Mg(OH)_2$)				25.0	33.0		
溶融破砕シリカ							
シリコーン1							
シリコーン2							
シリコーン3							
シリコーン4							
シリコーン5							
シランカップリング剤	0.80	1.00	1.20	0.80	0.80	1.40	1.60
硬化促進触媒	0.29	0.24	0.19	0.29	0.29	0.14	0.09
難燃性	V-1	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0
判定	60	30	15	81	120	11	7
残炎時間(秒)							
誘電率	○	○	○	未実施	未実施	○	△
成形性	○	○	○	○	○	○	△
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	△	△

表3

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
エポキシ樹脂1(フェノールビフェニルアラキルエポキシ樹脂)	27.44	24.89	26.59	26.59	26.59	26.59
フェノール系樹脂1(フェノールビフェニルアラキル樹脂)	20.82	18.89	20.18	20.18	20.18	20.18
エポキシ樹脂2(フェノールフェニレンアラキルエポキシ樹脂)						
フェノール系樹脂2(フェノールフェニレンアラキル樹脂)						
エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)						
エポキシ樹脂4(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)						
フェノール系樹脂3(フェノールノボラック樹脂)						
水酸化アルミニウム(Al(OH) ₃)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
水酸化マグネシウム(Mg(OH) ₂)						
溶融破砕シリカ						
シリコーン1				2.00		
シリコーン2	0.50	5.00	2.00			
シリコーン3					2.00	
シリコーン4						
シリコーン5						2.00
シランカップリング剤	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
硬化促進触媒	0.24	0.22	0.23	0.23	0.23	0.23
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
判定	23	8	15	20	17	38
残炎時間(秒)						
誘電率	未実施	未実施	未実施	未実施	未実施	未実施
成形性	○	○	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	○

表4

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
エポキシ樹脂1(フェノールビフェニルアラキルエポキシ樹脂)			26.98	25.88		14.80
フェノール系樹脂1(フェノールビフェニルアラキル樹脂)						9.58
エポキシ樹脂2(フェノールフェニレンアラキルエポキシ樹脂)	27.98	22.16				
フェノール系樹脂2(フェノールフェニレンアラキル樹脂)	20.92	16.56			24.03	
エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)						
エポキシ樹脂4(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)			21.78	20.89	24.73	14.80
フェノール系樹脂3(フェノールノボラック樹脂)						9.58
水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)	50.0	60.0	50.0	50.0	50.0	50.0
水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)						
溶融破砕シリカ				2.00		
シリコーン1						
シリコーン2						
シリコーン3						
シリコーン4						
シリコーン5						
シランカップリング剤	1.00	1.20	1.00	1.00	1.00	1.00
硬化促進触媒	0.10	0.08	0.24	0.23	0.24	0.24
難燃性	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-0
判定						
残炎時間(秒)	35	20	80	52	95	46
誘電率	○	未実施	未実施	未実施	未実施	未実施
成形性	○	○	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	○

表5

	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
エポキシ樹脂1(フェノールビフェニルアラキルエポキシ樹脂)	27.72			27.72	27.72
フェノール系樹脂1(フェノールビフェニルアラキル樹脂)	21.04			21.04	21.04
エポキシ樹脂2(フェノールフェニレンアラキルエポキシ樹脂)		27.98	26.84		
フェノール系樹脂2(フェノールフェニレンアラキル樹脂)		20.92	20.07		
エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)					
エポキシ樹脂4(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)					
フェノール系樹脂3(フェノールノボラック樹脂)					
水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)					40.0
水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	50.0	50.0	50.0		
ホウ酸亜鉛($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$)			50.0		10.0
シリコーン1					
シリコーン2			2.00		
シリコーン3					
シリコーン4					
シリコーン5					
シランカップリング剤	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
硬化促進触媒	0.24	0.10	0.09	0.24	0.24
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
判定					
残炎時間(秒)	42	45	31	46	35
誘電率	未実施	未実施	未実施	未実施	未実施
成形性	○	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○

表6

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
エポキシ樹脂1(フェノールビフェニルアラールエポキシ樹脂)	56.56	55.43				
フェノール系樹脂1(フェノールビフェニルアラールエポキシ樹脂)	42.94	42.08				
エポキシ樹脂2(フェノールビフェニルアラールエポキシ樹脂)			57.10	55.96		
フェノール系樹脂2(フェノールビフェニルアラールエポキシ樹脂)			42.70	41.84		
エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)					31.53	30.24
エポキシ樹脂4(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)					17.23	16.53
フェノール系樹脂3(フェノールノボラック樹脂)					50.0	50.0
水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)						
水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)						
ホウ酸亜鉛($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$)						
シリコーン1						
シリコーン2		2.00				
シリコーン3						
シリコーン4						2.00
シリコーン5				2.00		
シランカップリング剤					1.00	1.00
硬化促進触媒	0.50	0.49	0.20	0.20	0.24	0.23
難燃性	V-1	V-1	V-1	V-1	NOT V-2	NOT V-2
判定	210	191	206	212	>250	>250
残炎時間(秒)	○	未実施	○	○	未実施	未実施
誘電率	○	○	○	○	○	▲
成形性	○	○	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	△

表7

	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
エポキシ樹脂1(フェニールビフェニルアラキルエポキシ樹脂)				
フェニール系樹脂1(フェニールビフェニルアラキル樹脂)				
エポキシ樹脂2(フェニールフェニレンアラキルエポキシ樹脂)				
フェニール系樹脂2(フェニールフェニレンアラキル樹脂)				
エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)				
エポキシ樹脂4(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)	62.63	30.69	29.44	11.53
フェニール系樹脂3(フェニールノボラック樹脂)	36.87	18.07	17.33	6.78
水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)		50.0	50.0	80.0
水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)				
ホウ酸亜鉛($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$)				
シリコーン1			2.00	
シリコーン2				
シリコーン3				
シリコーン4				
シリコーン5				
シランカップリング剤		1.00	1.00	1.60
硬化促進触媒	0.50	0.24	0.23	0.09
難燃性	判定 NOT V-2	NOT V-2	NOT V-2	V-1
誘電率	残炎時間(秒) >250	>250	>250	180
成形性	未実施	未実施	未実施	未実施
ハンダ耐熱性	○	○	○	△

表8

	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
エポキシ樹脂1(フェニールアラルキルエポキシ樹脂)				
フェニール系樹脂1(フェニールビフェニルアラルキル樹脂)				
エポキシ樹脂2(フェニールフェニレンアラルキルエポキシ樹脂)				
フェニール系樹脂2(フェニールフェニレンアラルキル樹脂)				
エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)	30.69	29.44	30.69	30.69
エポキシ樹脂4(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)	18.07	17.33	18.07	18.07
フェニール系樹脂3(フェニールノボラック樹脂)				40.0
水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)	50.0	50.0		
水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)			50.0	10.0
ホウ酸亜鉛($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$)				
シリコーン1				
シリコーン2		2.00		
シリコーン3				
シリコーン4				
シリコーン5				
シランカップリング剤	1.00	1.00	1.00	1.00
硬化促進触媒	0.24	0.23	0.24	0.24
難燃性	判定	判定	判定	判定
誘電率	NOT V-2	NOT V-2	NOT V-2	NOT V-2
成形性	>250	>250	>250	>250
ハンダ耐熱性	未実施	未実施	未実施	未実施
	○	○	○	○
	○	○	○	○

表9

	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
エポキシ樹脂1(フェノールビフェニルアラルキルエポキシ樹脂)						8.70
フェノール系樹脂1(フェノールビフェニルアラルキル樹脂)	15.59	15.59	14.49			5.38
エポキシ樹脂2(フェノールフェニレンアラルキルエポキシ樹脂)				8.66	8.05	
フェノール系樹脂2(フェノールフェニレンアラルキル樹脂)				5.42	5.03	
エポキシ樹脂3(クレゾールポラックエポキシ樹脂)				8.66	8.05	8.70
エポキシ樹脂4(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)	12.57	12.57	11.68			
フェノール系樹脂3(フェノールポラック樹脂)				5.42	5.03	5.38
水酸化アルミニウム(Al(OH) ₃)	15.0	30.0	15.0	15.0	15.0	
水酸化マグネシウム(Mg(OH) ₂)						15.0
溶融破砕シリカ	55.0	40.0	55.0	55.0	55.0	55.0
シリコン1			2.00			
シリコン2					2.00	
シリコン3						
シリコン4						
シリコン5						
カルナウバWAX	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
シランカップリング剤	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
硬化促進触媒	0.24	0.24	0.23	0.24	0.23	0.24
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
判定						
残炎時間(秒)	35	26	22	43	30	41
成形性	○	○	○	○	○	○
耐湿性(20%不良発生時間)	380	360	450	360	420	370

表10

	比較例15	比較例16	比較例17
エポキシ樹脂1(フェノールビフェニルアラールキルエポキシ樹脂)			
フェノール系樹脂1(フェノールビフェニルアラールキル樹脂)			8.66
エポキシ樹脂2(フェノールフェニレンアラールキルエポキシ樹脂)			5.42
フェノール系樹脂2(フェノールフェニレンアラールキル樹脂)			8.66
エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)	17.72	16.47	
エポキシ樹脂4(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)	10.43	9.70	5.42
フェノール系樹脂3(フェノールノボラック樹脂)	15.0	15.0	
水酸化アルミニウム Al(OH)_3			
水酸化マグネシウム Mg(OH)_2			
溶融破砕シリカ	55.0	55.0	70.0
シリコーン1			
シリコーン2			
シリコーン3			
シリコーン4		2.00	
シリコーン5			
カルナウバWAX	0.20	0.20	0.20
シランカップリング剤	1.40	1.40	1.40
硬化促進触媒	0.24	0.23	0.24
難燃性	判定	V-1	V-1
残炎時間(秒)	180	173	102
成形性	○	○	○
耐湿性(20%不良発生時間)	330	330	370

表に示した結果から、本発明に係る難燃性エポキシ樹脂組成物は、従来技術に係る各比較例の難燃性エポキシ樹脂組成物よりも難燃性に優れていることが分かった。また、金属水酸化物の添加量を適切に設定することにより、誘電特性、成形性、ハンダ耐熱性、耐湿性等の諸特性を効果的に改善できることが分かった。

実施例 3 1

フェノールフェニレンアラキルエポキシ樹脂（エポキシ樹脂 2）25.41 質量%、フェノールフェニレンアラキル樹脂（フェノール系樹脂 2）19.01 質量%、水酸化アルミニウム B 55.0 質量%、シランカップリング剤 B 0.55 質量%、硬化促進触媒 B 0.03 質量%からなる混合物（総量 100 質量%）に対して、メチルエチルケトン 41 phr を加えて、不揮発分が 71 質量%のエポキシ樹脂ワニスを作成した。

得られたエポキシ樹脂ワニスをガラス織布に連続的に塗布・含浸させて、120°Cのオーブンで乾燥してプリプレグを製造した。このプリプレグを7枚重ね合わせた積層体を、所定の条件（昇温速度 5°C/分、180°C・1時間保持、30分で80°Cまで冷却、32 kg/cm²）で加熱・加圧して、厚さ 1.6 mm のガラスエポキシ積層板を得た。

得られたガラスエポキシ積層板について、高温曲げ特性および熱分解特性を以下の条件で評価した。

①高温曲げ試験

J I S - C - 6 4 8 1、試験速度 0.8 mm/分、スパン 25.6 mm、試験片形状 25 × 50 × 1.6 mm、試験温度 240°C（ノッチなし）

②熱分解方法

昇温速度 10°C/分、空気流量 0.2 リットル/分で、室温から 500 及び 800°Cまで昇温。

実施例 3 1 で得たプリプレグを7枚重ね合わせた積層体を、銅箔（18 μm）で挟んで、所定の条件（昇温速度 5°C/分、180°C・1時間保持、30分で80°Cまで冷却、32 kg/cm²）で加熱・加圧して、厚さ 1.6 mm のガラスエポキシ銅張積層板を得た。

得られた銅張積層板についてハンダ耐熱性を評価した。

同様にして実施例 32-43、比較例 18、19、24、参考例 25、26、29、30を行った（ただし不揮発分の含量及び成型圧力が異なる）。評価結果を表 11～14 に示す。

比較例 20

ジシアンジアミドを DMF（ジメチルホルムアミド）に溶かした溶液 A と、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、水酸化アルミニウム B、シランカップリング剤 B をメチルエチルケトンに溶かした溶液 B を調整した。つぎに、これらの溶液 A と B を混合した溶液 C に、硬化促進触媒 B を添加して、不揮発分が 68.0 質量%のエポキシ樹脂ワニスを作成した。このワニス中の不揮発分は、ジシアンジアミド 1.89 質量%、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 2（エポキシ樹脂 5）42.46 質量%、水酸化アルミニウム B 55.0 質量%、シランカップリング剤 B 0.55 質量%、硬化促進触媒 B 0.10 質量%の混合物である。上記ワニスの揮発分は、前記混合物 100 質量%に対する割合が、41 phr のメチルエチルケトン及び 6 phr の DMF の混合溶剤である。

得られたエポキシ樹脂ワニスをガラス織布に連続的に塗布・含浸させて、130℃のオーブンで乾燥してプリプレグを製造した。このプリプレグを 7 枚重ね合わせた積層体を、所定の条件（昇温速度 5℃/分、180℃・1 時間保持、30 分で 80℃まで冷却、32 kg/cm²）で加熱・加圧して、厚さ 1.6 mm のガラスエポキシ積層板を得た。

比較例 20 で得たプリプレグを 7 枚重ね合わせた積層体を、銅箔（18 μm）で挟んで、所定の条件（昇温速度 5℃/分、180℃・1 時間保持、30 分で 80℃まで冷却、32 kg/cm²）で加熱・加圧して、厚さ 1.6 mm のガラスエポキシ銅張積層板を得た。

得られた銅張積層板についてハンダ耐熱性を評価した。

同様にして比較例 21、22、23、参考例 27、28 を行った（ただし不揮発分の含量及び成型圧力が異なる）。評価結果を表 13～14 に示す。

表に示した結果から、本発明に係る難燃性エポキシ樹脂組成物は、従来技術に係る各比較例の難燃性エポキシ樹脂組成物よりも難燃性に優れていることが分かった。また、金属水酸化物の添加量を適切に設定することにより、誘電特性、成形性、ハンダ耐熱性、耐湿性等の諸特性を効果的に改善できることが分かった。

表11

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37
樹脂組成物	エポキシ樹脂1(フェノールビフェニルアラキルエポキシ樹脂)(質量%)	—	—	—	—	—	—
	フェノール系樹脂1(フェノールビフェニルアラキル樹脂)(質量%)	—	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂2(フェノールフェニレンアラキルエポキシ樹脂)(質量%)	25.41	13.62	8.32	—	39.85	2.83
	フェノール系樹脂2(フェノールフェニレンアラキル樹脂)(質量%)	19.01	8.59	5.00	21.25	29.80	1.61
	エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)(質量%)	—	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂5(ビスフェノールA型エポキシ樹脂2)(質量%)	—	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂6(フェノールノボラックエポキシ樹脂)(質量%)	—	13.62	19.44	23.17	—	25.49
	フェノール系樹脂3(フェノールノボラック樹脂)(質量%)	—	8.59	11.66	—	—	14.49
	ジアンジアミド(質量%)	—	—	—	—	—	—
	水酸化アルミニウムB(質量%)	55	55	55	55	30	65
物性	シランカップリング剤B(質量%)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.30	0.65
	硬化促進剤B(質量%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.02
	樹脂組成物の総重量(質量%)	100	100	100	100	100	100
	ガラスクロスの層数	7	7	7	7	7	7
	ガラスクロス含有量(質量%) / 積層板の総重量	43	43	43	43	48	43
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0
	誘電率	22	25	30	27	70	40
	成形性	○	○	○	○	○	○
	ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	○
	高温曲げ強度 (MPa)	70	85	90	84	58	74
	σ	○	○	○	○	○	○
	高温曲げ弾性率 (GPa)	6.5	7.7	8.2	7.6	4.5	9.0
	E	○	○	○	○	○	○
	水分以外の熱分解生成物の量(質量%)	32	35	37	36	34	41
	F	○	○	○	○	○	○
	水蒸気発生量(質量%) / 積層板の総重量	10	10	10	10	5	10
	V	○	○	○	○	○	○

表 12

	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43
樹脂組成物						
エポキシ樹脂1(フェノールビフェニルアラールエポキシ樹脂)(質量%)	—	—	—	—	25.25	13.67
フェノール系樹脂1(フェノールビフェニルアラール樹脂)(質量%)	—	—	—	—	19.17	8.54
エポキシ樹脂2(フェノールフェニレンアラールエポキシ樹脂)(質量%)	34.07	2.85	39.85	25.41	—	—
フェノール系樹脂2(フェノールフェニレンアラール樹脂)(質量%)	25.49	1.59	29.80	19.01	—	—
エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)(質量%)	—	25.65	—	—	—	—
エポキシ樹脂5(ビスフェノールA型エポキシ樹脂2)(質量%)	—	—	—	—	—	—
エポキシ樹脂6(フェノールノボラックエポキシ樹脂)(質量%)	—	—	—	—	—	13.67
フェノール系樹脂3(フェノールノボラック樹脂)(質量%)	—	14.33	—	—	—	8.54
シアニジアミド(質量%)	—	—	—	—	—	—
水酸化アルミニウムB(質量%)	40	55	30	55	55	55
シランカップリング剤B(質量%)	0.4	0.55	0.30	0.55	0.55	0.55
硬化促進剤B(質量%)	0.04	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03
樹脂組成物の総重量(質量%)	100	100	100	100	100	100
ガラスクロスの層数	7	7	5	8	7	7
ガラスクロス含有量(質量%)／積層板の総重量	45	43	40	52	43	43
可燃性	V--1	V--0	V--0	V--0	V--0	V--0
誘電率	60	48	75	20	10	14
成形性	○	○	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	○
高温曲げ強度(MPa)	63	98	48	70	77	94
σ	○	○	○	○	○	○
高温曲げ弾性率(GPa)	5.3	9.5	3.3	8.7	5.8	6.9
E	○	○	○	○	○	○
水分以外の熱分解生成物の量(質量%)	33	43	34	32	31	34
F	○	○	○	○	○	○
水蒸気発生量(質量%)／積層板の総重量	7	10	6	8	10	10
V	○	○	○	○	○	○
物性						
判定						
残炎時間(秒)						

表13

	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24
樹脂組成物							
エポキシ樹脂2(フェノールフェニレンアラキルエポキシ樹脂)(質量%)	-	-	-	-	-	-	25.41
フェノール系樹脂2(フェノールフェニレンアラキル樹脂)(質量%)	-	-	-	-	-	-	19.01
エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)(質量%)	-	-	-	-	-	-	-
エポキシ樹脂5(ビスフェノールA型エポキシ樹脂2)(質量%)	36.18	13.31	42.46	18.88	95.56	27.98	-
エポキシ樹脂6(フェノールノボラックエポキシ樹脂)(質量%)	-	18.05	-	22.18	-	-	-
フェノール系樹脂3(フェノールノボラック樹脂)(質量%)	8.18	13.00	-	-	-	-	-
ジアンジアミド(質量%)	-	-	1.89	3.29	4.24	1.25	-
水酸化アルミニウムB(質量%)	55	55	55	55	0	70	-
溶融破砕シリカ	-	-	-	-	-	-	55
シランカップリング剤B(質量%)	0.55	0.55	0.55	0.55	-	0.70	0.55
硬化促進触媒B(質量%)	0.09	0.09	0.10	0.10	0.20	0.07	0.03
樹脂組成物の総量(質量%)	100	100	100	100	100	100	100
ガラスクロスの数	7	7	7	7	7	7	7
ガラスクロス含有量(質量%) / 積層板の総重量	43	43	43	43	50	40	43
可燃性	V-1	V-1	NOT V-2	V-1	NOT V-2	V-1	V-1
誘電率	190	130	>250	200	>250	180	105
成形性	O	O	O	O	O	O	O
ハンダ耐熱性	O	O	O	O	O	O	O
高温曲げ強度(MPa)	46	73	37	68	27	48	75
σ	O	O	x	O	x	O	O
高温曲げ弾性率(GPa)	3.7	6.3	1.7	5.3	0.2	3.4	7.0
E	O	O	x	O	x	O	O
水分以外の熱分解生成物の量(質量%)	57	48	56	52	57	55	34
F	x	x	x	x	x	x	O
水蒸気発生量(質量%) / 積層板の総重量	10	10	10	10	0	14	0
V	O	O	O	O	x	x	x
物性							

表 14

	参考例25	参考例26	参考例27	参考例28	参考例29	参考例30
エポキシ樹脂2(フェノールフェニレンアラキルエポキシ樹脂)(質量%)	42.73	57.16	-	-	42.73	13.86
フェノール系樹脂2(フェノールフェニレンアラキル樹脂)(質量%)	31.97	42.77	-	-	31.97	10.37
エポキシ樹脂3(クレゾールノボラックエポキシ樹脂)(質量%)	-	-	-	-	-	-
エポキシ樹脂5(ビスフェノールA型エポキシ樹脂2)(質量%)	-	-	85.91	42.46	-	-
エポキシ樹脂6(フェノールノボラックエポキシ樹脂)(質量%)	-	-	-	-	-	-
フェノール系樹脂3(フェノールノボラック樹脂)(質量%)	-	-	-	-	-	-
ジシアジアミド(質量%)	-	-	3.81	1.89	-	-
水酸化アルミニウムB(質量%)	25	0	10	55	25	75
溶融破砕シリカ	-	-	-	-	-	-
シランカップリング剤B(質量%)	0.25	-	0.10	0.55	0.25	0.75
硬化促進触媒B(質量%)	0.05	0.07	0.18	0.10	0.05	0.02
樹脂組成物の総量(質量%)	100	100	100	100	100	100
ガラスクロス層数	5	5	7	8	8	7
ガラスクロス含有量(質量%)	41	42	49	52	56	38
難燃性	V-1	V-1	NOT V-2	NOT V-2	V-1	V-0
誘電率	120	215	>250	250	115	9
成形性	○	○	○	○	○	△
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	△
高温曲げ強度(MPa)	42	40	29	38	42	80
σ	x	x	x	x	x	○
高温曲げ弾性率(GPa)	2.7	2.0	0.5	4.4	4.9	8.1
E	x	x	x	○	○	○
水分以外の熱分解生成物の量(質量%)	33	35	56	56	33	29
F	○	○	x	x	○	○
水蒸気発生量(質量%)	5	0	2	8	4	15
V	○	x	x	○	○	x

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、フェノール類（A）から誘導される構成単位と芳香族類（B）から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂（C）および／またはこのフェノール系樹脂（C）のフェノール性水酸基をグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂（D）を含み、さらに、金属水酸化物を含んでいる。このため、従来にない高水準の難燃性と安全性を実現することができる。特に、積層板の製造に使用された場合、積層板に要求される諸物性、すなわち、積層板の加工性、誘電特性、耐湿性およびハンダ耐熱性等を良好に維持しつつ高度の難燃性を付与することができる。

請求の範囲

1. エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物であって、

前記硬化剤は、フェノール類(A)から誘導される構成単位と該フェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)であることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物。

2. エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物であって、

前記エポキシ樹脂は、フェノール類(A)から誘導される構成単位と該フェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化されたノボラック型エポキシ樹脂(D)であることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物。

3. エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物であって、

前記硬化剤は、フェノール類(A)から誘導される構成単位と該フェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)であって、

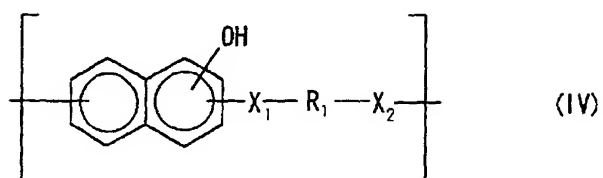
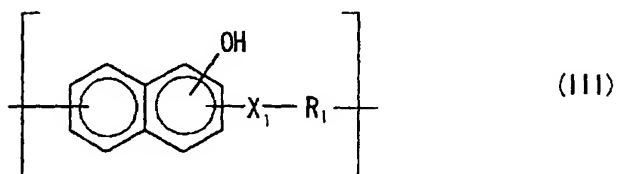
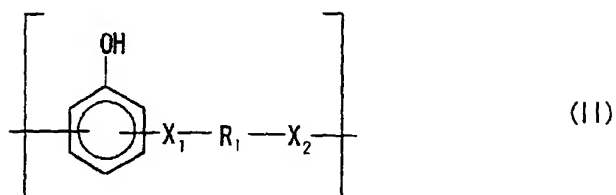
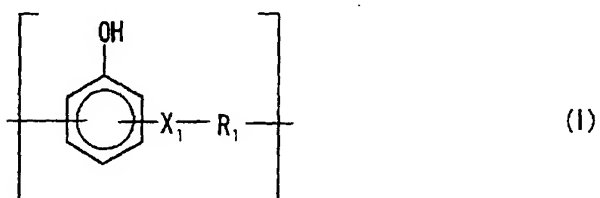
前記エポキシ樹脂は、フェノール類(A')から誘導される構成単位と該フェノール類(A')を除く芳香族類(B')から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C')のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化されたノボラック型エポキシ樹脂(D)であることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物。

4. 前記芳香族類(B)は、ビフェニルとその誘導体、ベンゼンとその誘導体、ジフェニルエーテルとその誘導体、ナフタレンとその誘導体、アントラセンとその誘導体、フルオレンとその誘導体、ビスフェノールフルオレンとその誘導体、ビスフェノールSとその誘導体、ビスフェノールFとその誘導体およびビスフェノールAとその誘導体からなる群から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

5. 前記芳香族類 (B) は、ビフェニルとその誘導体、ベンゼンとその誘導体、ジフェニルエーテルとその誘導体、ナフタレンとその誘導体、アントラセンとその誘導体、フルオレンとその誘導体、ビスフェノールフルオレンとその誘導体、ビスフェノール S とその誘導体、ビスフェノール F とその誘導体およびビスフェノール A とその誘導体からなる群から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

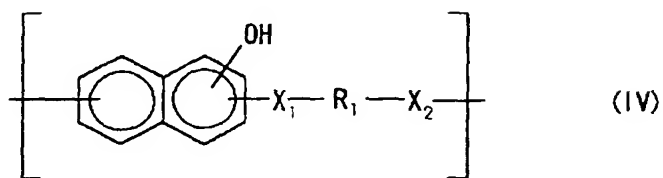
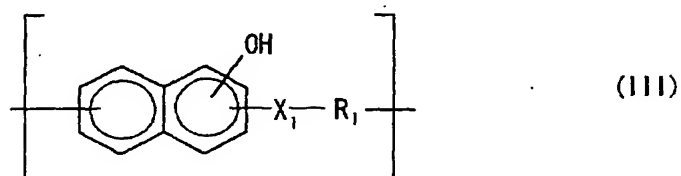
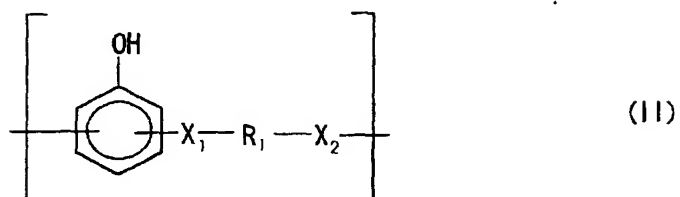
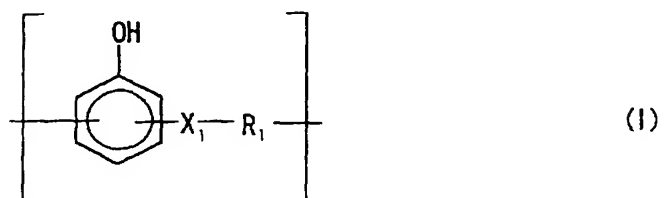
6. 前記芳香族類 (B) は、ビフェニルとその誘導体、ベンゼンとその誘導体、ジフェニルエーテルとその誘導体、ナフタレンとその誘導体、アントラセンとその誘導体、フルオレンとその誘導体、ビスフェノールフルオレンとその誘導体、ビスフェノール S とその誘導体、ビスフェノール F とその誘導体およびビスフェノール A とその誘導体からなる群から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

7. 前記フェノール系樹脂 (C) が、下記式 (I) から (IV) のいずれかに示される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。



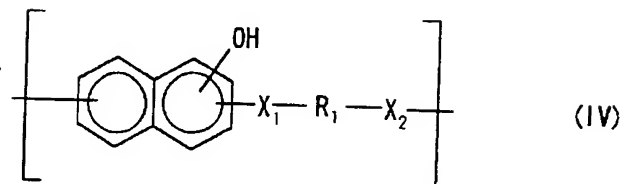
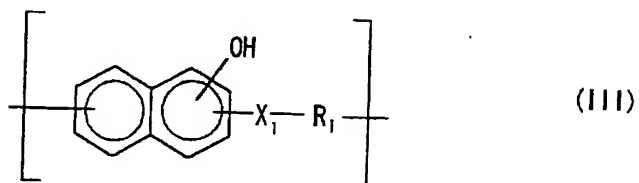
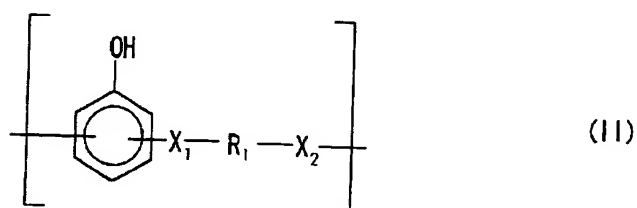
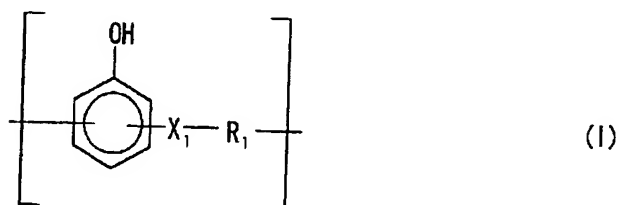
(式中、 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、炭素数 1～6 の不飽和結合を含む鎖式構造の結合基または炭素数 1～6 の置換または無置換のアルキレン基を示し、 R_1 はフェニレン基、ビフェニレン基、またはこれらの誘導基を示す。)

8. 前記フェノール系樹脂 (C) が、下記式 (I) から (IV) のいずれかに示される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 2 に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。



(式中、 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、炭素数 1～6 の不飽和結合を含む鎖式構造の結合基または炭素数 1～6 の置換または無置換のアルキレン基を示し、 R_1 はフェニレン基、ビフェニレン基、またはこれらの誘導基を示す。)

9. 前記フェノール系樹脂 (C) が、下記式 (I) から (IV) のいずれかに示される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 3 に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。



(式中、 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、炭素数 1～6 の不飽和結合を含む鎖式構造の結合基または炭素数 1～6 の置換または無置換のアルキレン基を示し、 R_1 はフェニレン基、ビフェニレン基、またはこれらの誘導基を示す。)

10. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、10質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

11. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、10質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項2に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。
12. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、10質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項3に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。
13. 分岐構造の主鎖を有し芳香族誘導基を有するシリコン化合物をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。
14. 分岐構造の主鎖を有し芳香族誘導基を有するシリコン化合物をさらに含むことを特徴とする請求項2に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。
15. 分岐構造の主鎖を有し芳香族誘導基を有するシリコン化合物をさらに含むことを特徴とする請求項3に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。
16. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、5質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項13に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。
17. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、5質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項14に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。
18. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、5質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項15に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。
19. 前記シリコン化合物が、式 $\text{R Si O}_{1.5}$ で示される単位（T単位）を含むことを特徴とする請求項13に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。
20. 前記シリコン化合物が、式 $\text{R Si O}_{1.5}$ で示される単位（T単位）を含むことを特徴とする請求項14に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。
21. 前記シリコン化合物が、式 $\text{R Si O}_{1.5}$ で示される単位（T単位）を含むことを特徴とする請求項15に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

22. 前記シリコン化合物が、前記エポキシ樹脂および／または前記硬化剤と反応し得る反応性基を有することを特徴とする請求項13に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

23. 前記シリコン化合物が、前記エポキシ樹脂および／または前記硬化剤と反応し得る反応性基を有することを特徴とする請求項14に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

24. 前記シリコン化合物が、前記エポキシ樹脂および／または前記硬化剤と反応し得る反応性基を有することを特徴とする請求項15に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

25. 前記反応性基が、水酸基、炭素数1～5のアルコキシ基、エポキシ基またはカルボキシル基であることを特徴とする請求項22に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

26. 前記反応性基が、水酸基、炭素数1～5のアルコキシ基、エポキシ基またはカルボキシル基であることを特徴とする請求項23に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

27. 前記反応性基が、水酸基、炭素数1～5のアルコキシ基、エポキシ基またはカルボキシル基であることを特徴とする請求項24に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

28. 基材に含浸、硬化させ、積層板を形成するのに用いられることを特徴とする請求項1に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

29. 基材に含浸、硬化させ、積層板を形成するのに用いられることを特徴とする請求項2に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

30. 基材に含浸、硬化させ、積層板を形成するのに用いられることを特徴とする請求項3に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

31. 前記金属水酸化物が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、ホウ素、カルシウム、ニッケル、コバルト、スズ、モリブデン、銅、鉄およびチタンからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素を含む金属水酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

32. 前記金属水酸化物が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、ホウ素、カルシウム、ニッケル、コバルト、スズ、モリブデン、銅、鉄およびチタンからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素を含む金属水酸化物であることを特徴とする請求項2に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

33. 前記金属水酸化物が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、ホウ素、カルシウム、ニッケル、コバルト、スズ、モリブデン、銅、鉄およびチタンからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素を含む金属水酸化物であることを特徴とする請求項3に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

34. 前記金属水酸化物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムまたはホウ酸亜鉛であることを特徴とする請求項31に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

35. 前記金属水酸化物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムまたはホウ酸亜鉛であることを特徴とする請求項32に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

36. 前記金属水酸化物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムまたはホウ酸亜鉛であることを特徴とする請求項33に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

37. 請求項1に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を有機溶剤に分散させてなるエポキシ樹脂ワニス溶液。

38. 請求項2に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を有機溶剤に分散させてなるエポキシ樹脂ワニス溶液。

39. 請求項3に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を有機溶剤に分散させてなるエポキシ樹脂ワニス溶液。

40. 請求項1に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を、基材に含浸、硬化させてなるプリプレグ。

41. 請求項2に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を、基材に含浸、硬化させてなるプリプレグ。

42. 請求項3に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を、基材に含浸、硬化させてなるプリプレグ。

43. エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物を基材に含浸、硬化させてプリプレグを得、該プリプレグを複数枚重ねた状態で加熱加圧して得られる積層板であって、

前記硬化剤は、フェノール類(A)から誘導される構成単位と該フェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)であることを特徴とする積層板。

44. エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物を基材に含浸、硬化させてプリプレグを得、該プリプレグを複数枚重ねた状態で加熱加圧して得られる積層板であって、

前記エポキシ樹脂は、フェノール類(A)から誘導される構成単位と該フェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化されたノボラック型エポキシ樹脂(D)であることを特徴とする積層板。

45. エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物を基材に含浸、硬化させてプリプレグを得、該プリプレグを複数枚重ねた状態で加熱加圧して得られる積層板であって、

前記硬化剤は、フェノール類(A)から誘導される構成単位と該フェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)であって、

前記エポキシ樹脂は、フェノール類(A')から誘導される構成単位と該フェノール類(A')を除く芳香族類(B')から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C')のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化されたノボラック型エポキシ樹脂(D)であることを特徴とする積層板。

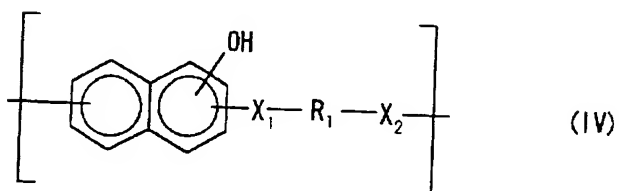
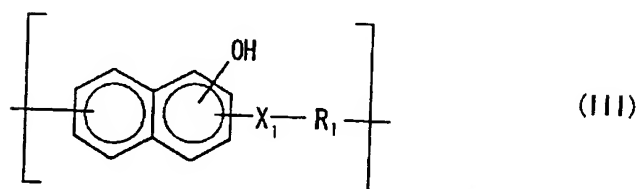
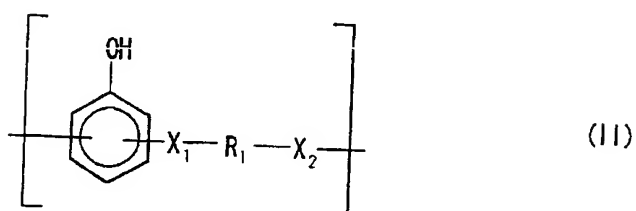
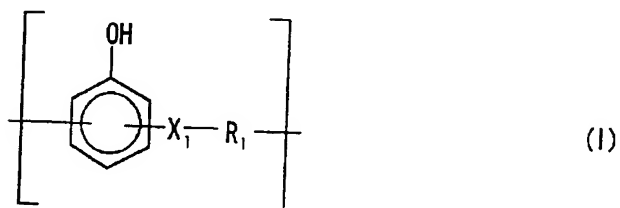
46. 前記芳香族類(B)は、ビフェニルとその誘導体、ベンゼンとその誘導体、ジフェニルエーテルとその誘導体、ナフタレンとその誘導体、アントラセンとその誘導体、フルオレンとその誘導体、ビスフェノールフルオレンとその誘導体、ビスフェノールSとその誘導体、ビスフェノールFとその誘導体およびビスフェ

ノールAとその誘導体からなる群から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする請求項43に記載の積層板。

47. 前記芳香族類(B)は、ビフェニルとその誘導体、ベンゼンとその誘導体、ジフェニルエーテルとその誘導体、ナフタレンとその誘導体、アントラセンとその誘導体、フルオレンとその誘導体、ビスフェノールフルオレンとその誘導体、ビスフェノールSとその誘導体、ビスフェノールFとその誘導体およびビスフェノールAとその誘導体からなる群から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする請求項44に記載の積層板。

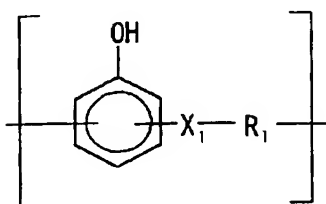
48. 前記芳香族類(B)は、ビフェニルとその誘導体、ベンゼンとその誘導体、ジフェニルエーテルとその誘導体、ナフタレンとその誘導体、アントラセンとその誘導体、フルオレンとその誘導体、ビスフェノールフルオレンとその誘導体、ビスフェノールSとその誘導体、ビスフェノールFとその誘導体およびビスフェノールAとその誘導体からなる群から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする請求項45に記載の積層板。

49. 前記フェノール系樹脂 (C) が、下記式 (I) から (IV) のいずれかに示される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 43 に記載の積層板。

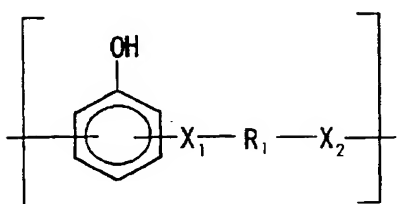


(式中、 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、炭素数 1～6 の不飽和結合を含む鎖式構造の結合基または炭素数 1～6 の置換または無置換のアルキレン基を示し、 R_1 はフェニレン基、ビフェニレン基、またはこれらの誘導基を示す。)

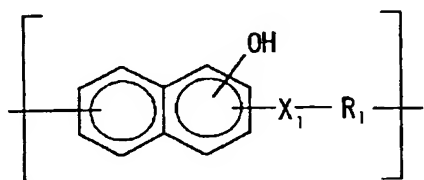
50. 前記フェノール系樹脂 (C) が、下記式 (I) から (IV) のいずれかに示される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 44 に記載の積層板。



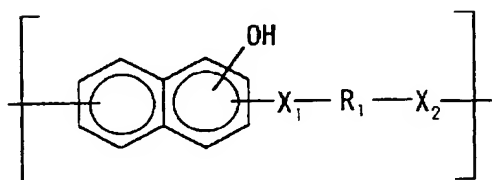
(I)



(II)



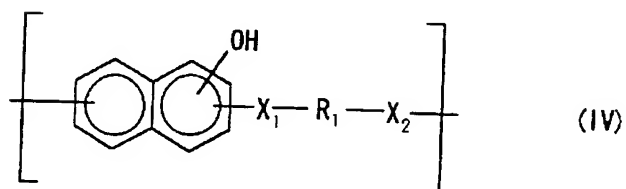
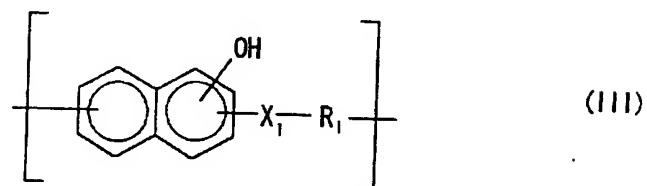
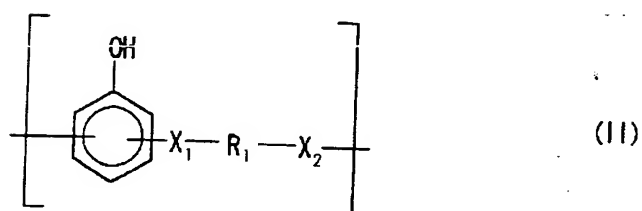
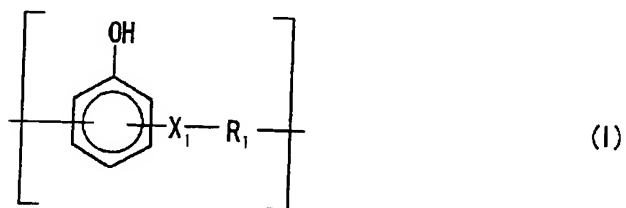
(III)



(IV)

(式中、 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の不飽和結合を含む鎖式構造の結合基または炭素数 1 ～ 6 の置換または無置換のアルキレン基を示し、 R_1 はフェニレン基、ビフェニレン基、またはこれらの誘導基を示す。)

51. 前記フェノール系樹脂 (C) が、下記式 (I) から (IV) のいずれかに示される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 45 に記載の積層板。



(式中、 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、炭素数 1～6 の不飽和結合を含む鎖式構造の結合基または炭素数 1～6 の置換または無置換のアルキレン基を示し、 R_1 はフェニレン基、ビフェニレン基、またはこれらの誘導基を示す。)

52. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、10質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項43に記載の積層板。

53. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、10質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項44に記載の積層板。

54. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、10質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項45に記載の積層板。

55. 分岐構造の主鎖を有し芳香族誘導基を有するシリコン化合物をさらに含むことを特徴とする請求項43に記載の積層板。

56. 分岐構造の主鎖を有し芳香族誘導基を有するシリコン化合物をさらに含むことを特徴とする請求項44に記載の積層板。

57. 分岐構造の主鎖を有し芳香族誘導基を有するシリコン化合物をさらに含むことを特徴とする請求項45に記載の積層板。

58. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、5質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項43に記載の積層板。

59. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、5質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項44に記載の積層板。

60. 前記金属水酸化物の含有率が、難燃性エポキシ樹脂組成物の総量に対し、5質量%以上70質量%以下であることを特徴とする請求項45に記載の積層板。

61. 前記シリコン化合物が、式 $\text{R Si O}_{1.5}$ で示される単位(T単位)を含むことを特徴とする請求項43に記載の積層板。

62. 前記シリコン化合物が、式 $\text{R Si O}_{1.5}$ で示される単位(T単位)を含むことを特徴とする請求項44に記載の積層板。

63. 前記シリコン化合物が、式 $\text{R Si O}_{1.5}$ で示される単位(T単位)を含むことを特徴とする請求項45に記載の積層板。

64. 前記シリコン化合物が、前記エポキシ樹脂および／または前記硬化剤と反応し得る反応性基を有することを特徴とする請求項43に記載の積層板。

65. 前記シリコン化合物が、前記エポキシ樹脂および／または前記硬化剤と反応し得る反応性基を有することを特徴とする請求項44に記載の積層板。

66. 前記シリコン化合物が、前記エポキシ樹脂および／または前記硬化剤と反応し得る反応性基を有することを特徴とする請求項45に記載の積層板。

67. 前記反応性基が、水酸基、炭素数1～5のアルコキシ基、エポキシ基またはカルボキシル基であることを特徴とする請求項43に記載の積層板。

68. 前記反応性基が、水酸基、炭素数1～5のアルコキシ基、エポキシ基またはカルボキシル基であることを特徴とする請求項44に記載の積層板。

69. 前記反応性基が、水酸基、炭素数1～5のアルコキシ基、エポキシ基またはカルボキシル基であることを特徴とする請求項45に記載の積層板。

70. 前記金属水酸化物が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、ホウ素、カルシウム、ニッケル、コバルト、スズ、モリブデン、銅、鉄およびチタンからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素を含む金属水酸化物であることを特徴とする請求項43に記載の積層板。

71. 前記金属水酸化物が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、ホウ素、カルシウム、ニッケル、コバルト、スズ、モリブデン、銅、鉄およびチタンからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素を含む金属水酸化物であることを特徴とする請求項44に記載の積層板。

72. 前記金属水酸化物が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、ホウ素、カルシウム、ニッケル、コバルト、スズ、モリブデン、銅、鉄およびチタンからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素を含む金属水酸化物であることを特徴とする請求項45に記載の積層板。

73. 前記金属水酸化物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムまたはホウ酸亜鉛であることを特徴とする請求項43に記載の積層板。

74. 前記金属水酸化物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムまたはホウ酸亜鉛であることを特徴とする請求項44に記載の積層板。

75. 前記金属水酸化物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムまたはホウ酸亜鉛であることを特徴とする請求項45に記載の積層板。

76. 下記条件(a)～(d)を満たすことを特徴とする請求項43に記載の積層板。

$$(a) \quad 45 \leq \sigma \leq 100, \quad 3 \leq E \leq 12$$

(σ は230±10℃における積層板の曲げ強度(MPa)、 E は230±10℃における積層板の曲げ弾性率(GPa)を表す。)

$$(b) \quad 30 \leq G \leq 60$$

(G は、積層板の総量に占める基材の割合(質量%)を表す。)

$$(c) \quad F \leq 45 \text{ (質量\%)}$$

$$F \text{ (質量\%)} = R \times 100 / X$$

(R は室温から500℃までに発生する、水分以外の熱分解生成物の量であり、 X は積層板中の樹脂分の含有量を表す。)

$$(d) \quad 4 \leq V \leq 13$$

(V は、昇温速度10℃/分、空気流量0.2リットル/分で熱分解したときに、室温から500℃までに発生する、積層板の総量に対する水蒸気量(V 質量%)を表す。)

77. 下記条件 (a) ~ (d) を満たすことを特徴とする請求項 44 に記載の積層板。

$$(a) \ 45 \leq \sigma \leq 100, \ 3 \leq E \leq 12$$

(σ は $230 \pm 10^\circ\text{C}$ における積層板の曲げ強度 (MPa)、 E は $230 \pm 10^\circ\text{C}$ における積層板の曲げ弾性率 (GPa) を表す。)

$$(b) \ 30 \leq G \leq 60$$

(G は、積層板の総量に占める基材の割合 (質量%) を表す。)

$$(c) \ F \leq 45 \text{ (質量\%)}$$

$$F \text{ (質量\%)} = R \times 100 / X$$

(R は室温から 500°C までに発生する、水分以外の熱分解生成物の量であり、 X は積層板中の樹脂分の含有量を表す。)

$$(d) \ 4 \leq V \leq 13$$

(V は、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、空気流量 0.2 リットル/分で熱分解したときに、室温から 500°C までに発生する、積層板の総量に対する水蒸気量 (V 質量%) を表す。)

78. 下記条件 (a) ~ (d) を満たすことを特徴とする請求項 45 に記載の積層板。

$$(a) \quad 45 \leq \sigma \leq 100, \quad 3 \leq E \leq 12$$

(σ は $230 \pm 10^\circ\text{C}$ における積層板の曲げ強度 (MPa)、 E は $230 \pm 10^\circ\text{C}$ における積層板の曲げ弾性率 (GPa) を表す。)

$$(b) \quad 30 \leq G \leq 60$$

(G は、積層板の総量に占める基材の割合 (質量%) を表す。)

$$(c) \quad F \leq 45 \text{ (質量\%)}$$

$$F \text{ (質量\%)} = R \times 100 / X$$

(R は室温から 500°C までに発生する、水分以外の熱分解生成物の量であり、 X は積層板中の樹脂分の含有量を表す。)

$$(d) \quad 4 \leq V \leq 13$$

(V は、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、空気流量 0.2 リットル/分で熱分解したときに、室温から 500°C までに発生する、積層板の総量に対する水蒸気量 (V 質量%) を表す。)

10



11

12

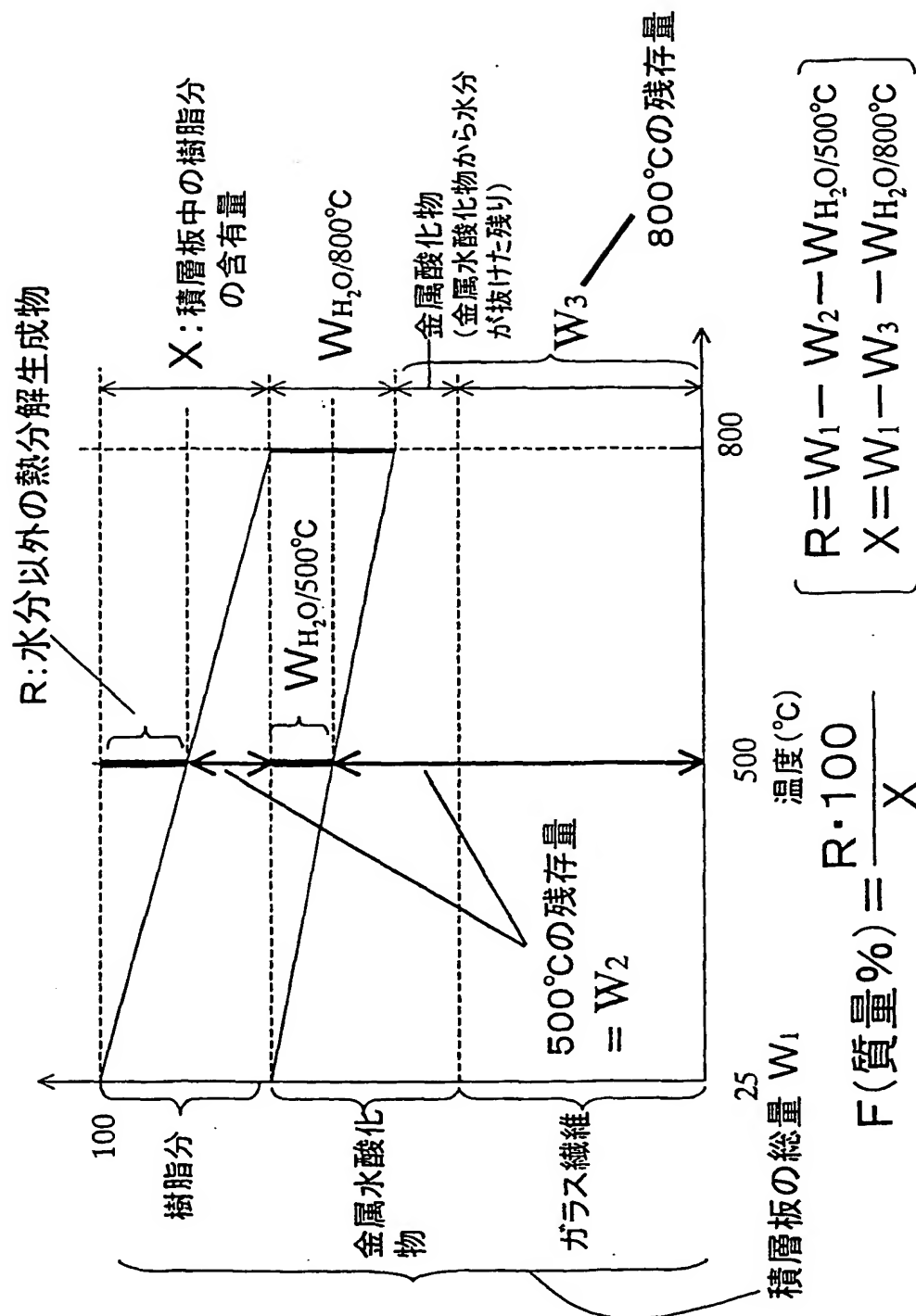
13

14

15

16

第1図



11



12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

JP00/08595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L63/04, C08K3/22, C08K5/541, C08G59/62, C08G59/20, C08J5/24, B32B27/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L63/04, C08K3/22, C08K5/541-5435, C08G59/62, C08G59/20-38, C08J5/24, B32B27/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y1	EP, 906933, A1 (KYOWA CHEM IND CO LTD), 07 April, 1999 (07.04.99), Claims & JP, 11-181305, A Claims & US, 6130282, A	1-78
Y1	JP, 2000-53845, A (Toshiba Chemical Corporation), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; examples 1 to 2 (Family: none)	1-78
Y1	JP, 11-246741, A (Sumitomo Bakelite Company, Limited), 14 September, 1999 (14.09.99), Claims; examples 1 to 4 (Family: none)	1-78
Y2	EP, 915118, A1 (SUMITOMO BAKELITE CO LTD), 12 May, 1999 (12.05.99), Claims & JP, 11-140277, A Claims; Par. No. [0011]	1-78
A	JP, 5-97965, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.),	1-78

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 March, 2001 (05.03.01)Date of mailing of the international search report
13 March, 2001 (13.03.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	20 April, 1993 (20.04.93), Claims (Family: none)	
PA	JP, 2000-103839, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims (Family: none)	1-78
PA	EP, 1036811, A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.), 20 September, 2000 (20.09.00), Claims & JP, 2000-264986, A Claims	1-78
PA	WO, 00/23494, A1 (NEC CORPORATION), 27 April, 2000 (27.04.00), Claims & JP, 2000-129092, A Claims	1-78

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08595

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L63/04, C08K3/22, C08K5/541, C08G59/62,
C08G59/20, C08J5/24, B32B27/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L63/04, C08K3/22, C08K5/541-5435,
C08G59/62, C08G59/20-38, C08J5/24, B32B27/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y1	EP, 906933, A1 (KYOWA CHEM IND CO LTD), 7. 4 月. 1999 (07. 04. 99), Claims & JP, 11-1 81305, A, 特許請求の範囲 & US, 6130282, A	1-78
Y1	JP, 2000-53845, A (東芝ケミカル株式会社), 2 2. 2月. 2000 (22. 02. 00), 特許請求の範囲, 実施 例1-2 (ファミリーなし)	1-78
Y1	JP, 11-246741, A (住友ベークライト株式会社), 1 4. 9月. 1999 (14. 09. 99), 特許請求の範囲, 実施 例1-4 (ファミリーなし)	1-78
Y2	EP, 915118, A1 (SUMITOMO BAKELITE CO LTD), 12.	1-78

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 03. 01

国際調査報告の発送日

13.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

印

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	5月. 1999 (12. 05. 99), Claims & JP, 11-140277, A, 特許請求の範囲, [0011]段落	1-78
PA	JP, 5-97965, A (三井東圧化学株式会社), 20. 4月. 1993 (20. 04. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-78
PA	JP, 2000-103839, A (松下電工株式会社), 11. 4月. 2000 (11. 04. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-78
PA	EP, 1036811, A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.), 20. 9月. 2000 (20. 09. 00), Claims & JP, 2000-264986, A, 特許請求の範囲	1-78
PA	WO, 00/23494, A1 (NEC CORPORATION), 27. 4月. 2000 (27. 04. 00), 請求の範囲 & JP, 2000-129092, A, 特許請求の範囲	1-78

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年6月14日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/42360 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 63/04, C08K 3/22, 5/541, C08G 59/62, 59/20, C08J 5/24, B32B 27/38
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08595
- (22) 国際出願日: 2000年12月5日 (05.12.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/349440 1999年12月8日 (08.12.1999) JP
特願平2000-361170
2000年11月28日 (28.11.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木内幸浩 (KI-UCHI, Yukihiro) [JP/JP]. 位地正年 (IJI, Masatosahi) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION AND LAMINATE MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 難燃性エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた積層板

(57) Abstract: A flame-retardant epoxy resin composition comprising an epoxy resin, a hardener, and a metal hydroxide, wherein either the hardener is a phenolic resin (C) comprising structural units derived from a phenol (A) and structural units derived from an aromatic compound (B) other than the phenol (A) in the molecular chain or the epoxy resin is a novolak epoxy resin (D) which is the phenolic resin (C) in which the phenolic hydroxyl groups have been etherified with glycidyl. The composition has a high degree of flame retardancy.

(57) 要約:

エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物において、硬化剤として、フェノール類(A)から誘導される構成単位と、このフェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)を用いるか、または、エポキシ樹脂として、該フェノール系樹脂(C)のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化されたノボラック型エポキシ樹脂(D)を用いることにより、高度の難燃作用を実現する。

WO 01/42360 A1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L63/04, C08K3/22, C08K5/541, C08G59/62, C08G59/20, C08J5/24, B32B27/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L63/04, C08K3/22, C08K5/541-5435, C08G59/62, C08G59/20-38, C08J5/24, B32B27/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y1	EP, 906933, A1 (KYOWA CHEM IND CO LTD), 07 April, 1999 (07.04.99), Claims & JP, 11-181305, A Claims & US, 6130282, A	1-78
Y1	JP, 2000-53845, A (Toshiba Chemical Corporation), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; examples 1 to 2 (Family: none)	1-78
Y1	JP, 11-246741, A (Sumitomo Bakelite Company, Limited), 14 September, 1999 (14.09.99), Claims; examples 1 to 4 (Family: none)	1-78
Y2	EP, 915118, A1 (SUMITOMO BAKELITE CO LTD), 12 May, 1999 (12.05.99), Claims & JP, 11-140277, A Claims; Par. No. [0011]	1-78
A	JP, 5-97965, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.),	1-78

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 March, 2001 (05.03.01)

Date of mailing of the international search report
13 March, 2001 (13.03.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP00/08595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	20 April, 1993 (20.04.93), Claims (Family: none)	
PA	JP, 2000-103839, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims (Family: none)	1-78
PA	EP, 1036811, A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.), 20 September, 2000 (20.09.00), Claims & JP, 2000-264986, A Claims	1-78
PA	WO, 00/23494, A1 (NEC CORPORATION), 27 April, 2000 (27.04.00), Claims & JP, 2000-129092, A Claims	1-78



47
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference NEC00P317A	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/08595	International filing date (day/month/year) 05 December 2000 (05.12.00)	Priority date (day/month/year) 08 December 1999 (08.12.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 63/04, C08K 3/22, 5/541, C08G 59/62, 59/20, C08J 5/24, B32B 27/38		
Applicant NEC CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 05 December 2000 (05.12.00)	Date of completion of this report 23 July 2001 (23.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

100



100

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/08595

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/08595

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-78	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-78	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-78	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 1-78

The inventions set forth as Claims 1-78 concern the application of a means for making an epoxy resin flame retardant by using epoxy resin and a phenolic resin of novolac structure containing within its molecule a biphenyl derivative and/or a naphthalene derivative described in document 4 [EP, 915118, A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.) 12 May 1999 (12.05.99) Claims & JP, 11-140277, A, Claims; Par. No. 0011] cited in the international search report as the epoxy resin composition rendered flame retardant by a metal hydroxide and used in applications such as laminated boards and the like described in document 1 [EP, 906933, A1 (Kyowa Chem. Ind. Co., Ltd.) 7 April 1999 (07.04.99) Claims & JP, 11-181305, A, Claims & US, 6130282, A], document 2 [JP, 2000-53845, A (Toshiba Chemical Corp.) 22 February 2000 (22.02.00) Claims; Examples 1 and 2 (Family: none)], and document 3 [JP, 11-246741, A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.) 14 September 1999 (14.09.99) Claims; Examples 1-4 (Family: none)] cited in the international search report. Therefore, the inventions set forth as Claims 1-78 do not appear to involve an inventive step.

1000

1000

1000

1000

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 NEC00P317A	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/08595	国際出願日 (日.月.年) 05.12.00	優先日 (日.月.年) 08.12.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl. ⁷ C08L63/04, C08K3/22, C08K5/541, C08G59/62, C08G59/20, C08J5/24, B32B27/38		
出願人(氏名又は名称) 日本電気株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 05.12.00	国際予備審査報告を作成した日 23.07.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 小 林 均 印	4 J 8 0 1 6
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		



1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | | | |
|-------------------------------------|---|-------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 | _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 | _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 | _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| | | | | |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| | | | | |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 | _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 | _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 | _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| | | | | |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第1.2条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-78	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-78	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-78	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求項1-78は、
国際調査報告で引用された文献1[EP 906933 A1 (KYOWA CHEM IND CO LTD) 7. 4月. 1999 (07. 04. 99), Claims & JP 11-181305 A, 特許請求の範囲 & US 6130282 A]、文献2[JP 2000-53845 A (東芝ケミカル株式会社) 22. 2月. 2000 (22. 02. 00), 特許請求の範囲, 実施例1-2 (ファミリーなし)]、文献3[JP 11-246741 A (住友ベークライト株式会社) 14. 9月. 1999 (14. 09. 99), 特許請求の範囲, 実施例1-4 (ファミリーなし)]に記載された積層板等の用途に用いられる、金属水酸化物で難燃化されたエポキシ樹脂組成物に、
文献4[EP 915118 A1 (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 12. 5月. 1999 (12. 05. 99), Claims & JP 11-140277 A, 特許請求の範囲, [0011]段落]に記載される、分子内にビフェニル誘導体および/またはナフタレン誘導体を含むノボラック構造のフェノール樹脂、エポキシ樹脂を用いることによりエポキシ樹脂組成物を難燃化する手法を適用したものであり、
進歩性を有しない。

11-11-11



11-11-11

EP



PCT

特 許 協 力 条 約

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 NEC00P317A	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/08595	国際出願日 (日.月.年) 05.12.00	優先日 (日.月.年) 08.12.99
出願人 (氏名又は名称) 日本電気株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

11



12

第Ⅲ欄 要約（第1ページの5の続き）

エポキシ樹脂、硬化剤および金属水酸化物を含む難燃性エポキシ樹脂組成物において、硬化剤として、フェノール類(A)から誘導される構成単位と、このフェノール類(A)を除く芳香族類(B)から誘導される構成単位とを分子鎖中に含むフェノール系樹脂(C)を用いるか、または、エポキシ樹脂として、該フェノール系樹脂(C)のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化されたノボラック型エポキシ樹脂(D)を用いることにより、高度の難燃作用を実現する。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L63/04, C08K3/22, C08K5/541, C08G59/62,
C08G59/20, C08J5/24, B32B27/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L63/04, C08K3/22, C08K5/541-5435,
C08G59/62, C08G59/20-38, C08J5/24, B32B27/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y1	EP, 906933, A1 (KYOWA CHEM. IND CO LTD), 7. 4 月. 1999 (07. 04. 99), Claims & JP, 11-1 81305, A, 特許請求の範囲 & US, 6130282, A JP, 2000-53845, A (東芝ケミカル株式会社), 2 2. 2月. 2000 (22. 02. 00), 特許請求の範囲, 実施 例1-2 (ファミリーなし)	1-78
Y1	JP, 11-246741, A (住友ベークライト株式会社), 1 4. 9月. 1999 (14. 09. 99), 特許請求の範囲, 実施 例1-4 (ファミリーなし)	1-78
Y1	JP, 11-246741, A (住友ベークライト株式会社), 1 4. 9月. 1999 (14. 09. 99), 特許請求の範囲, 実施 例1-4 (ファミリーなし)	1-78
Y2	EP, 915118, A1 (SUMITOMO BAKELITE CO LTD), 12.	1-78

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 03. 01

国際調査報告の発送日

13.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4 J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455



100-100-100

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	5月. 1999 (12. 05. 99), Claims & JP, 11-140277, A, 特許請求の範囲, [0011]段落 JP, 5-97965, A (三井東圧化学株式会社), 20. 4月. 1993 (20. 04. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-78
PA	JP, 2000-103839, A (松下電工株式会社), 11. 4月. 2000 (11. 04. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-78
PA	EP, 1036811, A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.), 20. 9月. 2000 (20. 09. 00), Claims & JP, 2000-264986, A, 特許請求の範囲	1-78
PA	WO, 00/23494, A1 (NEC CORPORATION), 27. 4月. 2000 (27. 04. 00), 請求の範囲 & JP, 2000-129092, A, 特許請求の範囲	1-78

